

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA
Y GEOGRÁFICA**

E.A.P. DE INGENIERÍA METALÚRGICA

**Lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata
para la producción de sulfato de manganeso**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico

AUTOR

Antonio Domingo Romero Manzanares

ASESOR

Ángel Azañero Ortiz

Lima – Perú

2014

DEDICATORIA

Para mis padres Antonio y Elia por
haber tenido la responsabilidad de
educarme y hacerme un hombre de bien, sus
enseñanzas y consejos siempre los llevo
en la vida diaria.

Al amor de mi vida, Vanessa mi esposa
que con su apoyo incondicional fue
posible el desarrollo de este informe, a
mis hermanos Erik y Gianmarco.

Mi agradecimiento eternamente al Ingeniero Angel, Azañero Ortiz por su apoyo, esfuerzo
y su acertada dirección como asesor para la elaboración y desarrollo de este informe, de
igual manera mi profunda retribución a los señores Ingenieros miembros del Jurado por
su apoyo y dirección para la culminación de este trabajo, a su vez mi gratitud para todos
mis profesores de la E.A.P de Ing. Metalúrgica.

RESUMEN

El concentrado de plomo-plata que es materia de investigación tiene un contenido de plata de 210.7 oz/tc, 16.20% de plomo y 18.7 % manganeso, el cual es difícil comercializar.

El objetivo de esta investigación consiste en minimizar el contenido de manganeso del concentrado de plomo-plata, por ser este elemento que diluye los contenidos de plomo y plata, perjudicando la comercialización del concentrado mencionado.

El proceso de disminución de manganeso de un concentrado plomo-plata se puede adaptar a minerales con el mismo problema, alto contenido de manganeso (18.7%).

Como subproducto de la lixiviación de manganeso se obtiene, una solución un sulfato de manganeso la cual mediante procesos se obtendrá sulfato de manganeso monohidratado.

En la etapa de flotación se corrieron 4 pruebas iniciales que constan de tres etapas, la primera etapa fue a una lixiviación a pH=4, la segunda etapa la flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior y la tercera etapa la lixiviación del concentrado de flotación de la etapa anterior a un pH=2.

Se obtuvo como resultado un concentrado de plomo de 20% y un contenido de plata de 259.33 oz/tc.

En vista que con este procedimiento no dio los resultados esperados se procedió a cambiar el diagrama de flujo. La primera etapa fue a una lixiviación a pH=4, la segunda etapa la lixiviación del residuo anterior a un pH=2 y la tercera etapa la flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior. Bajo estas condiciones es posible lixiviar el 95% de manganeso con una pérdida de peso total de 30% y un consumo de H_2SO_4 de 486 kg/t.

Después de realizar varias pruebas con este nuevo diagrama de flujo se obtuvo un concentrado hasta de 27% Pb, el contenido de plata es de 326 oz/tc y un contenido de manganeso de 1.81 %.

Realizadas las pruebas de lixiviación se prosigue a la neutralización de la solución de lixiviación, utilizando el concentrado de plomo-plata. En esta prueba se trabajó con porcentajes de sólidos de 10%, 20%, 30%, 40% y 50% para determinar cuál es la adecuada para lograr precipitar los elementos no deseables como el fierro, el plomo, el zinc entre otros y además la de enriquecer de manganeso a la solución.

En un tiempo de neutralización de 3 horas con un porcentaje de sólido del 20% se obtuvo la disminución de los valores hasta 49ppm de zinc, 1 ppm de hierro y 9 ppm de plomo, a su vez la concentración de manganeso aumentó hasta 89900 ppm. En la etapa de purificación de solución neutralizada, se usó sulfuro de sodio en una cantidad de 0.064 gr, disminuyendo el contenido de plomo en 0.2 ppm y el zinc en 0.2 ppm.

Luego de esta etapa de purificación de la solución lixiviante, se procedió a la cristalización de la solución mediante la evaporación, se toma una muestra de un litro y se empezó el proceso de evaporación a una temperatura de 70 °C.

En esta etapa empiezan a aparecer los primeros cristales que son los de sulfato de calcio por lo cual se procede a filtrar la solución y retirar los cristales formados. Se toma una muestra de este residuo y da un contenido de calcio de 22.17%. Posteriormente la solución se dispone a calentar para proseguir con la etapa de evaporación de la solución a una temperatura de 50 °C y la formación de los cristales de sulfato de manganeso monohidratado.

Al cabo de todo este proceso se obtiene 180 gr de sulfato de manganeso monohidratado, con una concentración de manganeso de 32.2%, el sulfato de manganeso monohidratado es un elemento adicional vendible y usado en la industria agrícola como fertilizante.

NOMENCLATURA

ppm	Partes por millón
%	Porcentaje
oz	Onzas
tc	Tonelada corta
pH	Potencial de hidrogeno
Z-6	Xantato Amílico de potasio
Kg	Kilogramo
lt	Litro
m ³	Metro cúbico
mgr/lt	Miligramo por litro
% S	Porcentaje de solido
°C	Grados centígrados
°T	Temperatura
gr/lt	Gramos por litro
lb	Libra

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

NOMENCLATURA

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1 SITUACIÓN PROBLEMÁTICA	1
1.2 ANTECEDENTES	2
1.4 JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS	2
1.5 OBJETIVO GENERAL	2
1.5 HIPOTESIS GENERAL	3
CAPÍTULO II: MARCO TEORICO	4
2.1 PROCESO DE FLOTACIÓN	4
2.2 CRISTALIZACIÓN	4
2.3 LIXIVIACIÓN	5
2.3.1 PREPARACIÓN DEL SÓLIDO	5
2.3.2 OPERACIONES EN ESTADO NO ESTACIONARIO	6
2.3.3 BALANCE DE MATERIA	7
2.3.4 BALANCE EN UNA ETAPA	10
2.4 ÁCIDO SULFURICO	11
2.4.1 DEFINICIÓN	11
2.4.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	11
2.4.3 REACTIVIDAD	12
2.4.4 CORROSIVIDAD	12
2.4.5 PROPIEDADES QUÍMICAS	12
2.4.6 PROCESOS DE OBTENCIÓN	13
2.4.7 EFECTOS DE UNA SOBRE EXPOSICIÓN EXPOSICIÓN AGUDA	19
2.5 MANGANESO	22
2.5.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	23
2.5.2 EFECTOS DEL MANGANESO SOBRE SOBRE LA SALUD	26
2.5.3 EFECTOS AMBIENTALES DEL MANGANESO	27
2.5.4 MINERALES DE MANGANESO	28
2.5.5 MINERAL ALABANDITA	29

2.6	MATERIALES EN LA AGRICULTURA ORGANICA	33
2.6.1	ESTIERCOL DE ANIMALES	33
2.6.2	SULFATOS Y OTROS QUÍMICOS PERMITIDOS	33
2.6.3	SULFATO DE MANGANESO	34
2.6.4	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SULFATO DE MANGANESO	36
2.6.5	ACCIONES DEL MANGANESO EN EN LOS VEGETALES	37
2.6.6	COMO DETECTAR LAS DEFICIENCIAS DEL MANGANESO	38
2.6.7	METODO PARA PREPARAR Y APLICAR EL PRODUCTO	39
2.6.8	APLICACIÓN DEL MANGANESO EN SUELOS TROPICALES ÁCIDOS	40
2.6.9	SULFATO DE MANGANESO MONOHIDRATADO (HOJA MSDS)	43
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL		
3.1	PRUEBAS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN Y FLOTACIÓN	45
3.1.1	LIXIVIACIÓN A PH=4	49
3.1.2	FLOTACIÓN DEL RESIDUO LIXIVIADO A PH=4	49
3.1.3	LIXIVIACIÓN A PH=2	49
3.2	CAMBIO DE DIAGRAMA DE FLUJO	50
3.2.1	LIXIVIACIÓN A PH=4	52
3.2.2	LIXIVIACIÓN A PH=2	52
3.2.3	FLOTACIÓN DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN A PH=2	53
3.3	PRUEBAS DE NEUTRALIZACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE	59
3.3.1	TIEMPO DE NEUTRALIZACIÓN EN 1 HORA	61
3.3.2	TIEMPO DE NEUTRALIZACIÓN EN 2 HORAS	61
3.3.3	TIEMPO DE NEUTRALIZACIÓN EN 3 HORAS	62
3.4	PRUEBAS DE PURIFICACIÓN DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA CON SULFURO DE SODIO	63
3.5	PRUEBAS DE CRISTALIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE SULFATO DE MANGANESO	66

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	73
4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN Y FLOTACIÓN	73
4.2 PRUEBAS DE NEUTRALIZACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE	73
4.3 PRUEBAS DE PURIFICACIÓN DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA CON SULFURO DE SODIO	73
4.4 PRUEBAS DE CRISTALIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE SULFATO DE MANGANESO	74
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	75
CAPÍTULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
CAPÍTULO VII: ANEXOS	79

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

TABLA N°1	PROPIEDADES FÍSICAS DEL MINERAL ALABANDITA.	29
TABLA N°2	CARACTERÍSTICAS DEL SULFATO DE MANGANESO COMERCIAL.	34
TABLA N°3	SUMINISTRO DEL SULFATO DE MANGANESO COMERCIAL.	40
TABLA N°4	CULTIVOS QUE PRESENTAN DEFICIENCIA DE MANGANESO	41
TABLA N°5	ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO PLOMO-PLATA.	45
TABLA N°6	RECUPERACIÓN DE MANGANESO Y CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO.	47
TABLA N°7	RECUPERACIÓN DE MANGANESO Y CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO EN LAS PRIMERAS PRUEBAS	50
TABLA N°8	LEYES DE PLOMO Y PLATA EN LOS CONCENTRADOS DE LIXIVIACIÓN	54
TABLA N°9	LEYES DE PLOMO Y PLATA EN LOS RESIDUOS DE RELAVE	56
TABLA N°10	ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO PLOMO PLATA	58
TABLA N°11	ANÁLISIS QUÍMICO DE SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN.	59
TABLA N°12	ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO PLOMO-PLATA.	60
TABLA N°13	ANÁLISIS QUÍMICO DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA A DIFERENTES % DE SÓLIDOS EN UN TIEMPO DE 1 HORA.	61
TABLA N°14	ANÁLISIS QUÍMICO DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA A DIFERENTES % DE SÓLIDOS EN UN TIEMPO DE 2 HORAS.	61
TABLA N°15	ANÁLISIS QUÍMICO DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA A DIFERENTES % DE SÓLIDOS EN UN TIEMPO DE 3 HORAS.	62
TABLA N°16	ANÁLISIS QUÍMICO DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA	63
TABLA N°17	ADICIÓN DE SULFURO DE SODIO	64
TABLA N°18	ANÁLISIS QUÍMICO DE Zn (ppm) Y Pb (ppm) EN CADA TUBO.	65
TABLA N°19	CONTENIDO DE Ca (%), Fe (%) Y Mn (%) EN CADA ETAPA DE CRISTALIZACIÓN	67
TABLA N°20	ANÁLISIS QUÍMICO DE SULFATO DE MANGANESO PRODUCIDO	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
FIGURA N°1	10
FIGURA N°2	23
FIGURA N°3	48
FIGURA N°4	51
FIGURA N°5	55
FIGURA N°6	55
FIGURA N°7	57
FIGURA N°8	57
FIGURA N°9	62
FIGURA N°10	65
FIGURA N°11	68
FIGURA N°12	70
FIGURA N°13	71
FIGURA N°14	71
FIGURA N°15	72
FIGURA N°16	72

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Situación Problemática.- Los antecedentes en minería sobre la presencia de alabandita son extremadamente dañinos: 40% de manganeso y que no encuentra un proceso adecuado de flotación para hacer rentable el tratamiento de este mineral de alto contenido de Plata.

El sulfuro base de manganeso se denomina alabandita (MnS) obviamente en zonas de oxidación darán lugar a carbonatos conocido como rodocrosita (MnCO_3) y una alteración a silicato conocido como rodonita (MnSiO_3); la flotabilidad de estos dos productos de oxidación es prácticamente nula y solo ocurrirá por arrastre. Pero la alabandita es un sulfuro de manganeso muy activo en flotación; en nuestro país ocurre en algunas minas importantes: Huanzala, Uchucchacua, Raura, Pachapaqui y Atacocha.

La alabandita tiene características físicas similares a la esfalerita, será difícil distinguir entre una y otra a simple vista. El control en flotación por plateo será infructuoso.

En microscopia de luz reflejada tampoco se puede distinguir entre esfalerita y alabandita; sus propiedades ópticas a los rayos de luz incidente son similares. El único modo es ubicar su presencia en difracción de Rayos X o espectrometría.

El comportamiento en flotación es también similar a esfalerita, absorbe preferentemente activador sulfato de cobre y flota fácilmente con xantato. Por ello que cuando hay alabandita en un sistema de flotación se manifiesta mayormente en el circuito de zinc y menos en los circuito de plomo.

En la flotación de plomo en una planta se usa un depresor de manganeso, mezcla de dextrina y silicato de sodio, es probable que solo controle la flotación de los carbonatos de manganeso y les permite una venta indirecta, obviamente es más rentable así, pero la presencia de alabandita continúa en dichos concentrados.

Desde hace muchos años todas las plantas concentradoras afectadas por manganeso han controlado sus operaciones haciendo una minería selectiva; equivale a decir un buen “blending”, lo que se propone con dicha investigación es de lixiviar el manganeso de los concentrados plomo-plata para la disminución de manganeso y su mejor comercialización, además de obtener el sulfato de manganeso monohidratado, con una concentración de manganeso de 32.2%, este sulfato es un elemento adicional vendible y usado en la industria agrícola como fertilizante.

1.2 Antecedentes.- El concentrado plomo-plata que se trata en estas pruebas tiene un alto contenido de manganeso, el cual es difícil comercializar. En la compañía minera Uchucchacua se tiene problemas en los concentrados de plomo-plata, su mineral es extremadamente complejo, en el año de 1999 se realizan pruebas metalúrgicas con un contenido de manganeso de 10.5%, con una apreciable cantidad de arcillas que interfieren en la flotación, además de la presencia de la alabandita que tiene una flotabilidad similar a la de la pirita y esfalerita. Por la naturaleza del mineral, los concentrados que produce la planta contienen alta ley de Mn. Debido a esta característica del mineral, se evaluaron diferentes combinaciones de reactivos y se trató de encontrar las condiciones óptimas en la flotación para una mejor recuperación de la plata, con baja ley de Mn ($< 5\% \text{Mn}$). Se logró demostrar que se puede mejorar la recuperación utilizando xantatos y dispersantes, además de minimizar el contenido de manganeso a 6%. Los xantatos son colectores débiles de manganeso, sin embargo los reactivos usados en la planta A-4037, A-404 y A-31 son colectores buenos para la alabandita.

Depresores como el NaCN mejoran la flotabilidad del Mn y se encontró además que un incremento de cal en circuito incrementa también la flotabilidad del Mn. Entonces, se requiere una flotación específica para lograr una buena selectividad entre el Pb-Ag y el Mn. El depresor A3-3 es el que mejor resultado ofrece para la depresión del Mn. (El A3-3 es una mezcla de silicato de sodio, metabisulfito de sodio y sulfato de aluminio). El problema se agudiza cuando el manganeso aumenta su ley en los concentrados de plomo-plata de 10.5% a 18 -20% haciendo difícil el proceso de flotación con los reactivos mencionados. La alabandita es el principal contaminante de los concentrados de Pb-Ag y Zn. Algunos minerales de plata también contienen Mn, por lo cual la depresión completa del Mn no puede ser posible.

1.3 Justificación de la Tesis

El tema es importante por cuanto, el proceso de disminución de manganeso de un concentrado plomo-plata se puede adaptar a minerales con el mismo problema, alto contenido de manganeso (18.7%). La ley de manganeso de los concentrados plomo-plata se debe a la presencia de sulfuro de manganeso, especie mineral que lleva el nombre de alabandita y que tiene características entre otras, la de flotar muy fácilmente junto con los minerales de plata y plomo.

El manganeso que lleva los concentrados plomo-plata tiene una ley de 18.7%, este elemento diluye los contenidos de plomo y plata dificultando la venta de los concentrados.

1.4 Objetivo General

-Disminuir el contenido de manganeso del concentrado plomo-plata del proceso de la flotación con 18.7% de manganeso, para mejorar la calidad del concentrado y producir sulfato de manganeso.

Objetivos Específicos

- Disminuir el contenido de manganeso del concentrado plomo-plata.
- Obtener como subproducto, el sulfato de manganeso monohidratado de la lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata.

1.5 Hipótesis General

La disminución del contenido de manganeso del concentrado plomo-plata, permitirá mejorar la calidad y la comercialización del concentrado.

Hipótesis Específicas

- Lixiviando el manganeso presente en el concentrado plomo-plata se obtendrá un concentrado con menor contenido de manganeso.
- Controlando las variables pH=4 y pH=2 en la etapa de lixiviación se obtendrá una solución de 50 gr/lit de manganeso para la elaboración de sulfato de manganeso monohidratado.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Proceso de Flotación

La definición tradicional de flotación dice que es una técnica de concentración de minerales en húmedo, en la que se aprovechan las propiedades físico-químicas superficiales de las partículas para efectuar la selección. En otras palabras, se trata de un proceso de separación de materias de distinto origen que se efectúa desde sus pulpas acuosas por medio de burbujas de gas y a base de sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. La flotación en espuma, aprovecha las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las partículas minerales. Después del tratamiento con reactivos, las diferencias en las propiedades superficiales de los minerales que contiene la pulpa de flotación son aparentes. Para producirse tal proceso, una burbuja de aire se debe unir a una partícula de mineral y ser elevada hasta la superficie del agua. El proceso se aplica únicamente a partículas relativamente finas ya que si son demasiado grandes, la adhesión entre la partícula y la burbuja será menor que el peso de la partícula, por lo tanto la burbuja deja caer su carga. [Arnold Day, 2003]

En la concentración por flotación, el mineral normalmente es transferido a la espuma o fracción flotante, dejando la ganga en la pulpa o las colas. Las burbujas de aire solamente se pegan a las partículas minerales si estas desplazan agua de superficie mineral, lo cual únicamente sucede si el mineral repele en cierta medida al agua o es hidrofóbico. Una vez que las burbujas de aire que alcanzan la superficie, únicamente pueden continuar sosteniendo la partícula mineral si forman una espuma estable, de otro modo revientan y cae la partícula mineral. [Arnold Day, 2003]

2.2 Cristalización

La cristalización es un proceso por el cual se forma un sólido cristalino, ya sea a partir de un gas, un líquido o una disolución. La cristalización es un proceso en donde los iones, átomos o moléculas que constituyen la red cristalina crean enlaces hasta formar cristales, que se emplea en química con bastante frecuencia para purificar una sustancia sólida. [Hannay William and Walsh Basil Jospheh, 1942]

2.3 Lixiviación

La extracción sólido líquido o lixiviación es una operación para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente. [Dominic Esteban, 2011]

El proceso completo de extracción suele comprender la recuperación por separado del solvente y del soluto. [Dominic Esteban, 2011]

La extracción sólido-líquido tiene gran importancia en un gran número de procesos industriales. En metalurgia en la extracción de: cobre con ácido sulfúrico, oro con cianuro, etc. [Dominic Esteban, 2011]

Muchos productos orgánicos naturales se separan de sus estructuras originales mediante lixiviación. Por ejemplo el azúcar se separa por lixiviación de la remolacha con agua caliente; los aceites vegetales se recuperan a partir de semillas, como las de soya y algodón mediante lixiviación con disolventes orgánicos; el tanino se disuelve a partir de raíces y hojas de plantas. El té y el café se preparan mediante técnicas y equipo muy similares a los utilizados en las verdaderas operaciones de lixiviación. Además, los precipitados químicos con frecuencia se lavan de sus aguas madres adheridas mediante técnicas y equipo muy similares a los utilizados en las verdaderas operaciones de lixiviación, como en el lavado de licor de sosa cáustica del carbonato de calcio precipitado después de la reacción entre óxido de calcio y carbonato de sodio. [Ríos E.G, 1994]

2.3.1 Preparación del sólido

El éxito de una lixiviación y la técnica que se va a utilizar dependen con mucha frecuencia de cualquier tratamiento anterior que se le pueda dar al sólido. [Ríos E.G, 1994]

En algunos casos, las pequeñas partículas del material soluble están completamente rodeadas de una matriz de materia insoluble. Entonces, el disolvente se debe difundir en la masa y la solución resultante se debe difundir hacia el exterior antes de poder lograr una separación. Esto es lo que sucede con muchos materiales metalúrgicos. La trituración y molienda de estos sólidos acelerará bastante la acción de lixiviación, porque las porciones solubles son entonces más accesibles al disolvente. [Ríos E.G, 1994]

Los cuerpos vegetales y animales tienen una estructura celular, los productos naturales que se van a lixiviar a partir de estos materiales se encuentran generalmente dentro de las células. Si las paredes celulares permanecen intactas después de la exposición a un disolvente adecuado, entonces en la acción de lixiviación interviene la ósmosis del soluto a través de las paredes celulares. Éste puede ser un proceso lento. Sin embargo, moler el material lo suficientemente pequeño como para liberar el contenido de las células es poco práctico y algunas veces indeseable. [Palacios C.S, 1999]

2.3.2 Operaciones en estado no estacionario

Las operaciones en estado no estacionario incluyen aquéllas en que los sólidos y los líquidos se ponen en contacto únicamente en forma de lotes y también aquéllas en que un lote del sólido se pone en contacto con una corriente que fluye continuamente del líquido. Las partículas sólidas gruesas generalmente se tratan en lechos fijos mediante métodos de percolación, mientras que los sólidos finamente divididos, que pueden mantenerse más fácilmente en suspensión, pueden dispersarse en todo el líquido con la ayuda de algún tipo de agitador.[Ríos E.G, 1994]

Velocidad de extracción

La velocidad de extracción es afectada por los siguientes factores:

Temperatura

Concentración del solvente

Tamaño de las partículas

Porosidad

Agitación

Al aumentar la temperatura se aumenta la velocidad porque la solubilidad es mayor, el aumento de temperatura es muy usado en procesos de reacción química. La temperatura máxima para cada sistema está limitada por: el punto de ebullición del solvente, el punto de degradación del producto o del solvente, solubilidad de impurezas y por economía. [Ríos E.G, 1994]

La concentración del solvente es importante para soluciones acuosas, debido a la saturación y a la existencia de reacciones químicas, es de poca importancia cuando la extracción es controlada por difusión. [Ríos E.G, 1994]

La reducción de partículas tiene gran importancia, porque aumenta el área de contacto y disminuye el tiempo necesario para la extracción, sobre todo para sólidos de baja porosidad. [Ríos E.G, 1994]

La porosidad permite que el líquido penetre a través de los canales formados por los poros dentro del sólido, aumentando así el área activa para la extracción.

La agitación da una mayor eficiencia en la extracción debido a que disminuye la película de fluido que cubre la superficie del sólido en reposo y que actúa como una resistencia a la difusión. [Ríos E.G, 1994]

El equipo puede ser de etapas o de contacto continuo; algunas industrias requieren un tipo especial de equipo, pero en general las dos técnicas usadas son: rociar el líquido sobre el sólido o sumergir el sólido completamente en el líquido, el equipo usado en cada caso depende mucho de la forma física de los sólidos y del costo. Partículas trituradas (grandes) son tratadas en lechos fijos por métodos de percolación. Partículas molidas (finamente divididas) son puestas en suspensión en tanques llenos de solvente por medio de agitación. [Ríos E.G, 1994]

Los principales métodos para extracción de partículas trituradas son:

Extracción en el sitio

Extracción de montón

Tanques percolados

Sistema de multietapa en contracorriente.

2.3.3 Balance de materia

Supongamos que hemos cargado el tanque de percolación con un sólido finamente dividido y ya hemos pasado a través de él una cantidad suficiente de solvente como para considerar que el sólido ya está agotado. [Dominic Esteban, 2011]

Posteriormente dejamos un tiempo suficiente para que escurra la solución posible. Una vez transcurrido este tiempo, retiramos el sólido y encontramos que a pesar de haber esperado lo suficiente, el sólido aún continúa humedecido con la solución y que para separarlo definitivamente tendríamos que recurrir a diversos sistemas como prensado o evaporación, para lograr secar completamente el sólido y dejarlo libre de líquidos. [Dominic Esteban, 2011]

Esta situación que acabamos de describir es común a todos los procesos de lixiviación. Por tal razón se ha visto conveniente describir los balances de materia con algunos criterios diferentes que a continuación se detallarán. [Dominic Esteban, 2011]

En los procesos de lixiviación deberá considerarse como condición de equilibrio aquella que se presenta cuando todo el soluto es disuelto en el solvente. [Dominic Esteban, 2011]

Es posible que en algunos casos el sólido que contiene el soluto sea parcialmente soluble en el solvente, sin embargo, para efectos del presente estudio consideraremos solamente los casos en que el sólido desprovisto de soluto es insoluble en el solvente.

De igual forma, tan sólo se considera los casos en que no se presenta adsorción del líquido a la estructura interna del sólido. [Dominic Esteban, 2011]

Puesto que la condición de equilibrio se presenta cuando el soluto está completamente disuelto en el solvente, la concentración del soluto en el líquido remanente deberá ser la misma que en la solución separada del sólido.

Se define ahora a la fracción másica (o en peso) de la fase sólida como la cantidad de soluto presente en la fase sólida, dividido por la cantidad total de soluto y solvente que se encuentra asociadas a esta fase.

Sean:

A= solvente

B= sólido puro insoluble, libre de soluto y solvente.

C= soluto

x= fracción en peso (o en masa) en la fase líquida.

y= fracción en peso (o en masa) en la fase sólida.

De acuerdo con la definición de fracción másica descrita se tiene que:

$$y = C_s / (A_s + C_s) \quad x = C_1 / (A_1 + C_1)$$

en donde:

Cs: soluto que se encuentra en la fase sólida, ya sea que esté presente en la estructura del sólido o disuelto en el líquido asociado.

As: solvente asociado a la fase sólida.

C1: soluto disuelto en la fase líquida.

A1: solvente, en la fase líquida.

De acuerdo con el concepto de equilibrio definido para la operación de lixiviación, se cumple que:

$$y_{eq} = x_{eq}$$

la ecuación anterior representa una recta de pendiente m=1 en el diagrama x vs y.

La cantidad de líquido remanente que queda asociado a un sólido lixiviado depende de varios factores; entre ellos se destacan la densidad, la viscosidad del fluido y la tensión superficial.

En las operaciones de varias etapas se pueden presentar que la cantidad de líquido retenido o remanente sea la misma a la salida de cada etapa. [Ríos E.G, 1994]

2.3.4 Balances en una Etapa

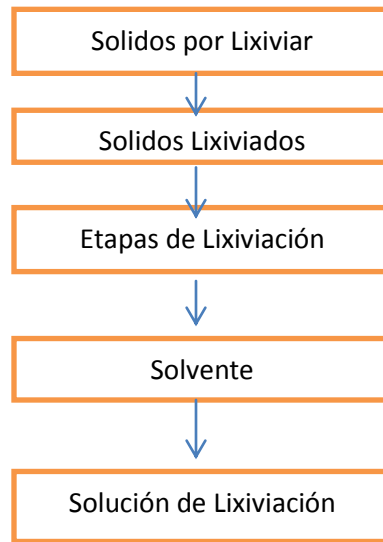


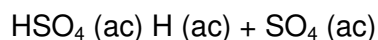
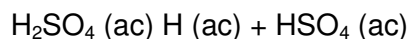
Figura N°1: Balance por etapa.

En la figura N°1 se representa esquemáticamente la operación de lixiviación en una etapa. Esta etapa incluye la operación completa: mezcla y separación de las fases.

2.4 Ácido Sulfúrico

2.4.1 Definición.- El ácido sulfúrico, de fórmula H_2SO_4 (óleum: H_2SO_4 con SO_3 en solución), a temperatura ambiente es un líquido corrosivo, es más pesado que el agua e incoloro (a temperatura y presión ambiente). El óleum tiene un olor picante y penetrante. Esta es la sustancia más importante de la industria química mundial. Sus nombres químicos son ácido sulfúrico y ácido sulfúrico fumante. También es llamado aceite de vitriolo, ácido de baterías y ácido de fertilizantes. [Ríos E.G, 1994]

El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, ya que cada unidad de ácido produce dos iones H^+ en dos etapas independientes:



2.4.2 Propiedades Físicas y Químicas

Datos Físicos:

1. Concentración mayor: 98.5%, a una temperatura de 15,5 °C
2. Punto de ebullición: 338 °C ó 640 °F
3. Densidad a 20 °C: 1,84 g/cm.
4. Punto de fusión: -40 °C para una concentración de 65,13%.
5. Solubilidad: Soluble en agua, pero reacciona violentamente al mezclarse con ella, generando calor. Con otros solventes no hay mezcla: no hay reacción.
6. Temperatura de descomposición: 340 °C.
7. Presión de vapor a 20 °C: < 0,001 bar.

2.4.3 Reactividad

Además de atacar muchos metales, el ácido sulfúrico concentrado es fuerte agente oxidante y puede dar lugar a la ignición (inicio de explosión) al entrar en contacto con materia orgánica y compuestos tales como nitratos, carburos, cloratos, etc. También reacciona de forma exotérmica con el agua; tiene mayor desprendimiento de calor cuando la proporción es de dos moléculas gramo de agua por molécula gramo de ácido sulfúrico, alcanzando una temperatura de 158°C (316°F). Presenta una gran afinidad por el agua, debido a lo cual, produce deshidratación de los compuestos orgánicos a veces tan fuerte que llega a carbonizarlos. [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico puede contener ciertas cantidades de anhídrido sulfúrico libre y en estas condiciones se conoce como óleum, el cual presenta un aspecto nebuloso; sus vapores son irritantes, de color penetrante y tóxico. [Castro Sánchez, 2006]

2.4.4 Corrosividad

Es un líquido altamente corrosivo, particularmente en concentraciones bajo 77,67%, corroe los metales, con excepción del oro, iridio y rodio, dando lugar al desprendimiento de hidrógeno. [Castro Sánchez, 2006]

2.4.5 Propiedades Químicas

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, es decir, en disolución acuosa se disocia fácilmente en iones de hidrogeno (H^+) e iones sulfato $(SO_4)^{2-}$ y puede cristalizar diversos hidratos, especialmente ácido glacial $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (monohidrato). Cada molécula produce dos iones H^+ , o sea, que el ácido sulfúrico es dibásico. Sus disoluciones diluidas muestran todas las características de los ácidos: tienen sabor amargo, conducen la electricidad, neutralizan los álcalis y corroen los metales activos desprendiéndose gas hidrógeno. A partir del ácido sulfúrico se pueden preparar sales que contienen el grupo sulfato SO_4 , y sales ácidas que contienen el grupo hidrógeno sulfato, HSO_4 . [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico concentrado, llamado antiguamente aceite de vitriolo, es un importante agente desecante. Actúa tan vigorosamente en este aspecto que extrae el agua, y por lo tanto carboniza, la madera, el algodón, el azúcar y el papel. Debido a estas propiedades desecantes, se usa para fabricar éter, nitroglicerina y tintes. Cuando se calienta, el ácido sulfúrico concentrado se comporta como un agente oxidante capaz, por ejemplo, de disolver metales tan poco reactivos como el cobre, el mercurio y el plomo, produciendo el sulfato del metal, dióxido de azufre y agua. [Castro Sánchez, 2006]

Durante el siglo XIX, el químico alemán Justus von Liebig descubrió que el ácido sulfúrico, añadido al suelo, aumenta la cantidad de fósforo disponible para las plantas. Este descubrimiento dio lugar a un aumento de la producción comercial de este ácido, mejorándose por tanto los métodos de fabricación. [Castro Sánchez, 2006]

2.4.6 Procesos de obtención

Las tres materias primas empleadas por las industrias son: azufre, aire y agua.

La fabricación de ácido sulfúrico es barata, ya que el calor que se desaprovecha en una etapa del proceso puede utilizarse en la etapa siguiente. [Castro Sánchez, 2006]

Antiguamente se utilizaban dos procesos para obtener ácido sulfúrico: el proceso de cámaras de plomo y el de contacto. Actualmente se usa sólo este último en todas las industrias alrededor del mundo, ya que el primero (proceso de cámaras de plomo) desapareció debido a que se puede producir el ácido sólo en concentración del 78%. [Castro Sánchez, 2006]

Proceso de contacto

La fabricación de ácido sulfúrico consta de tres etapas:

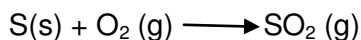
Una vez que ingresa el azufre a la planta, es depositado en un sitio denominado patio de azufre, labor que realizan ayudantes contratados por el conductor y personal de la planta.

Posteriormente se inicia la transformación del azufre. Una persona denominada operario del fundidor, tiene la función de trasladar azufre a un compartimiento denominado fundidor de azufre, en donde de su estado sólido se torna líquido viscoso, ya que es sometido a altas temperaturas (150°). Con ésta iniciación de transformación del azufre se da comienzo al ciclo de producción de ácido sulfúrico. [Castro Sánchez, 2006]

Los pasos principales de proceso son:

Combustión del azufre:

Para generar dióxido de azufre (SO₂)



Azufre + Oxígeno \longrightarrow Anhídrido sulfuroso

El azufre para la planta se recibe en forma sólida. El azufre se funde y clarifica antes de transferirlo a una fosa de almacenamiento de azufre limpio. Luego se bombea a un quemador de azufre donde se quema con aire suministrado por un ventilador para formar dióxido de azufre. [Castro Sánchez, 2006]

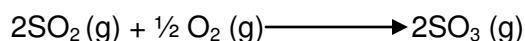
Antes de entrar al quemador, el aire pasa por la torre de secado, donde se lava con ácido para retirarle el vapor de agua que contiene. La humedad del aire, si no se elimina, causará problemas en el proceso, por ejemplo los problemas de corrosión en conductos y torres. [Castro Sánchez, 2006]

El aire pre-secado que entra al quemador contiene aproximadamente 21% de oxígeno (O₂) y 79% de nitrógeno (N₂). En el quemador de azufre se utiliza solamente una parte del oxígeno del aire para quemar el azufre. La composición del gas que sale del quemador varía de acuerdo a la proporción de aire y azufre que se utilice. [Castro Sánchez, 2006]

Al quemar el azufre se genera una gran cantidad de calor, el cual eleva la temperatura del gas en el quemador. La temperatura alcanzada va en proporción a la concentración del gas (es decir, el porcentaje de SO₂ en el gas) y también depende de la temperatura del aire que entra al quemador, así como de la cantidad de calor que se pierde en el quemador de azufre, debido a radiación del casco. [Castro Sánchez, 2006]

Segunda etapa; “Proceso de contacto”

Para formar trióxido de azufre (SO₃)



Anhídrido sulfuroso + Oxígeno \longrightarrow Anhídrido sulfúrico.

El SO₂ que se encuentra en el gas se combina con parte del oxígeno remanente para formar Anhídrido Sulfúrico (SO₃). Para este paso, el gas debe estar a una temperatura menor que la de salida del quemador de azufre. Es necesario, por lo tanto, enfriar el gas de salida del quemador de azufre. El enfriamiento se consigue mediante una caldera de recuperación que contiene agua; el gas (SO₂) caliente, que sale de la caldera de recuperación, pasa a través del filtro de gas caliente para extraerle el polvo que puede contener. Este se convierte en (SO₃) en el convertidor, el cual contiene cuatro capas de catalizador que hace que la reacción química se produzca a velocidad mucho mayor que si no se utilizara el catalizador, éste no se afecta ni se agota. [Castro Sánchez, 2006]

Esta reacción es exotérmica y también reversible (es decir, que no llega a completarse), la temperatura de entrada del gas a cada a paso del convertidor debe mantenerse en el nivel correcto con el fin de conseguir la conversión requerida. El gas es enfriador entre cada paso para mantener la temperatura correcta de entrada a cada paso. [Castro Sánchez, 2006]

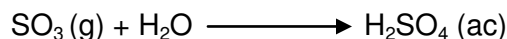
Después del segundo paso el gas pasa a través del intercambiador caliente de paso intermedio, el cual enfría el gas y también sirve para precalentar el gas que retorna de la torre de absorción intermedia hacia el cuarto paso de catalizador. Después del tercer paso el gas es conducido a la torre barredora (para extraerle el selenio), y luego a la torre de absorción intermedia, donde el SO_3 que contiene el gas es absorbido en ácido sulfúrico del 98%. El gas es enfriado antes de la torre en el intercambiador frío; el intercambiador frío de paso intermedio también sirve para calentar el gas que retorna de la torre de absorción intermedia, para lograr la temperatura correcta al cuarto paso. [Castro Sánchez, 2006]

El SO_2 que queda en el gas es luego convertido en SO_3 en el cuarto paso, el gas que sale del convertidor pasa a través del economizador supercalentador, donde es enfriado antes de pasar a la torre de absorción final, donde el SO_3 remanente es absorbido en ácido sulfúrico del 98%. [Castro Sánchez, 2006]

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) es el catalizador que se utiliza en este 2º paso. Como las moléculas de dióxido de azufre y de oxígeno reaccionan en contacto con la superficie del pentóxido de Vanadio sólido, el proceso se denomina “proceso de contacto”. [Castro Sánchez, 2006]

Tercera etapa

Para formar una solución que contiene 98 a 99% de ácido sulfúrico.



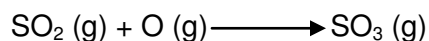
Anhídrido sulfúrico + agua = Ácido sulfúrico.

El gas SO_3 producido en el convertidor, aunque adecuadamente enfriado, no se combinará directamente con agua, sino que debe combinarse indirectamente mediante absorción en ácido sulfúrico de 98-99%. En estas condiciones el SO_3 se une fácilmente con el agua contenida en el ácido. Esta operación se lleva a cabo en las torres de absorción donde se efectúa la absorción del SO_3 en dos etapas, la primera antes que la conversión a SO_3 se haya completado, denominado ínter absorción. El SO_3 absorbido en la torre intermedia sigue hacia adelante y el restante es absorbido en la torre de absorción final (segunda etapa). [Castro Sánchez, 2006]

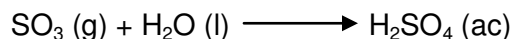
El ácido que recircula por la torre de secado se debilita con el vapor de agua que le quita el aire, mientras que en las torres de absorción el ácido se refuerza mediante la absorción del gas SO_3 ; el Ácido más débil se combina con el ácido reforzado proveniente de las torres de absorción antes de ingresar a la torre de enfriamiento. La adición de agua a las corrientes combinadas también es necesaria para mantener la concentración adecuada del ácido para lograr la absorción del SO_3 y un buen secado. [Castro Sánchez, 2006]

El flujo de ácido combinado es bombeado a través de los enfriadores de ácido antes de recircular el ácido a la torre de secado y las torres de absorción. La absorción del vapor de agua por el ácido circulante de secado, además de la adición de agua a las corrientes combinadas de ácido de las torres de secado final y paso intermedio, ha aumentado constantemente el volumen del ácido dentro del tanque común de bombeo; como resultado de esto, constantemente se bombea ácido de 98-99% desde el sistema común de secado final e intermedio al tanque de almacenamiento. [Castro Sánchez, 2006]

Proceso de cámaras de plomo.- Se llama así porque los recipientes donde tiene lugar la hidroxilación de SO_2 son enormes depósitos formados por planchas de plomo. La reacción en su forma más sencilla, está indicada por estas igualdades. [Castro Sánchez, 2006]



Anhídrido sulfuroso+ Oxígeno =Anhídrido sulfúrico



Anhídrido sulfúrico+ Agua =Ácido sulfúrico

Donde tiene comienzo la reacción propiamente dicha es en las cámaras de plomo. El ácido sulfúrico que se forma, sale diluido pero una parte de los vapores nitrosos, especialmente NO_2 , aún se queda sin reaccionar, y para evitar esta pérdida se pone al fin la torre de Gay-Lussac llena de cok, para aumentar la superficie de contacto; por su parte alta cae constantemente ácido sulfúrico concentrado, que tiene la propiedad de recoger varios de los vapores nitrosos útiles a la operación. Como hay exceso de aire, el NO_2 que no es soluble en ácido sulfúrico puede reaccionar con el SO_2 que haya podido quedar libre, dando ácido nitrosilo-sulfúrico, llamado también sulfato ácido de nitrosilo, que se disuelve en el ácido sulfúrico, este mismo producto se forma con la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre los vapores nitrosos. Queda pues el ácido sulfúrico mezclado con el ácido nitrosilo sulfúrico, y esta mezcla es llevada por un tubo especial a la torre de Glower, a donde llega también por otro tubo el ácido sulfúrico diluido. Con lo cual en la torre de Glower tiene lugar la desnitrificación del ácido nitrosilo sulfúrico. Queda libre el ácido sulfúrico y se concentra a merced de la temperatura que va creciendo de arriba a abajo hasta los 400° que hay en la parte inferior. El ácido sale y una parte es llevada a la torre de Gay-Lussac, como se ha dicho. De la torre de Glower sale, una mezcla de SO_2 , oxígeno, nitrógeno (procedentes del horno) y vapores de agua y nitrosos, de los cuales dos pasan a las cámaras de plomo. [Castro Sánchez, 2006]

Absorción del selenio y producción del óleum:

La corriente de gas SO_3 proveniente del tercer paso contiene selenio que entra en el proceso con el azufre volcánico alimentado al quemador de azufre. [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico puede disolver su propio anhídrido SO_3 y dar una serie de productos que contienen más anhídrido de lo normal. Estos líquidos oleosos, frecuentemente de color pardo por la carbonización de polvos orgánicos, reciben el nombre de oleums o ácidos fumantes; al aire desprenden humos y van depositándose unos cristales de ácido piro sulfúrico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; se trata de un sólido incoloro que funde a 36°C . La remoción del selenio es necesaria para poder cumplir con las especificaciones para ácido sulfúrico (producto). [Castro Sánchez, 2006]

El Oleum, ácido sulfúrico fumante, o ácido Nordhausen, es una disolución de anhídrido sulfúrico (SO_3) en ácido sulfúrico 100% (H_2SO_4). Se utiliza principalmente en los procesos de "sulfonación". La producción se realiza en una instalación complementaria de la unidad productora de ácido sulfúrico 98%. [Castro Sánchez, 2006]

Sus materias primas son ácido sulfúrico 98% y SO_3 gaseoso, ambos productos son tomados de los circuitos correspondientes en las unidades de sulfúrico de la planta. Debido a que la absorción del SO_3 es de bajo rendimiento, el gas que sale de la torre debe retornarse al circuito de gas de la planta de ácido sulfúrico, a fin de evitar la contaminación ambiental. [Castro Sánchez, 2006]

El producto final contiene de 22 a 24% de SO_3 disuelto en ácido sulfúrico y la riqueza teórica en H_2SO_4 . [Castro Sánchez, 2006]

El producto es necesario para algunas reacciones de química orgánica, pero su gran inconveniente es su alta peligrosidad, ya que tiene una gran avidez por el agua, extrayendo inclusive la combinada, por lo cual carboniza instantáneamente cualquier materia orgánica, tal como la piel humana. [Castro Sánchez, 2006]

Por este motivo, las medidas de seguridad y precaución en la zona de producción son extremas, se hace circular por la torre barredora con el fin de remover la mayor parte del selenio sin bajar el contenido de SO_3 del gas. La corriente de óleum circula a través de un enfriador antes de retornar a la torre barredora, para remover el calor que absorbió de la corriente de gas SO_3 . [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico es un producto industrial fundamental. Sus aplicaciones son numerosísimas y su consumo es extraordinario, por su facilidad de reacción con otras materias, eliminando metales, oxígeno, agua y otras sustancias no deseadas. Los usos del ácido sulfúrico son tan variados que el volumen de su producción proporciona un índice aproximado de la actividad general industrial. Este ácido es un producto que directa o indirectamente está presente en toda industria, y su consumo es el termómetro de la industria de un país. [Castro Sánchez, 2006]

Sus principales usos son:

Producción de superfosfato de calcio (fertilizantes).

Potabilización de agua: para producir sulfato de aluminio a partir de bauxita.

Detergentes: en la sulfonación de dodecil-benceno, que es la materia prima básica para la mayoría de los detergentes utilizados en el hogar y la industria. También para esto se utiliza óleum 22%. [Castro Sánchez, 2006]

Fábricas de Papel.- En el proceso de producción de la pulpa de papel, e indirectamente en el uso de - sulfato de aluminio. Este también se utiliza en la depuración de aguas residuales y en la potabilización. [Castro Sánchez, 2006]

Agro-Fito Sanitario.- En la producción de sulfato de cobre.

Refinación de Petróleo.- Para las calderas y procesos químicos.

Generación térmica de energía.- Para el tratamiento de las calderas.

Metalurgia.- Para el decapado de metales.

Producción de ácido para baterías eléctricas.

Producción de sulfato de aluminio.- Se utiliza en reacción con hidróxido de aluminio. El sulfato de aluminio producido se utiliza principalmente en potabilización de aguas, curtiembres, producción de papel y sales de aluminio. [Castro Sánchez, 2006]

Producción de sulfato de cromo.- Se utiliza en reacción con dicromato de potasio y un agente reductor. El sulfato de cromo se utiliza principalmente para el curtido de cueros (curtido al cromo).

Fabricación de productos orgánicos, pinturas, pigmentos y rayón.

2.4.7 Efectos de una sobre exposición aguda

El ácido sulfúrico es corrosivo para todos los tejidos del cuerpo. La cantidad fatal para un adulto varía entre una cucharadita de té y seis gramos del ácido concentrado. Aun pocas gotas pueden ser fatales si el ácido alcanza la tráquea. Puede haber perforación gástrica y peritonitis. Las que pueden ser seguidas por colapso circulatorio. Es común que la causa inmediata de la muerte sea el shock circulatorio. [Castro Sánchez, 2006]

Inhalación.- La inhalación de los vapores puede causar daño pulmonar grave.

Se debe llevar a la víctima en forma urgente al aire libre. Si existen los medios administrarle oxígeno. Conseguir atención médica inmediata. [Castro Sánchez, 2006]

El contacto con la piel puede causar necrosis (gangrena) grave de los tejidos. [Castro Sánchez, 2006]

Las personas que hayan tenido contacto con el ácido sulfúrico deberán lavar las partes afectadas con abundante agua corriente y retirar las ropas lo más rápido posible. Como complemento puede usarse jabón para lavar las partes afectadas. Conseguir atención médica inmediata. [Castro Sánchez, 2006]

El contacto del ácido sulfúrico con los ojos puede resultar la pérdida total de la visión.

Se deben irrigar los ojos con abundante agua corriente, por lo menos durante quince minutos. Los párpados deben mantenerse abiertos durante la irrigación, para asegurar el contacto del agua con los tejidos de la región. Si después de la irrigación continúan las molestias, se necesitará una segunda irrigación por otros quince minutos. También se podrá aplicar dos a tres gotas de un anestésico líquido protegiendo los ojos después con un parche. No se debe aplicar aceites ni ungüentos oleosos. Conseguir atención médica inmediata. [Castro Sánchez, 2006]

Ingestión.- El contacto del ácido sulfúrico con los órganos internos del cuerpo corroe las membranas mucosas de la boca, garganta y esófago, con dolor agudo y dificultad para tragar. Puede haber también hemorragia gástrica y vómitos. El vómito puede contener sangre fresca. [Castro Sánchez, 2006]

Si accidentalmente la persona llega a ingerir ácido sulfúrico debe administrársele abundante agua o leche, con el objeto de reducir la concentración, y una vez realizado puede dársele a tomar leche de magnesia o agua de cal para neutralizar el ácido. No debe provocársele el vómito. Conseguir atención médica inmediata. [Castro Sánchez, 2006]

Los efectos de una sobre exposición crónica pueden causar tráqueobronquitis, estomatitis, conjuntivitis y gastritis. [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico es dañino para la vida acuática en concentraciones muy bajas.

El ácido sulfúrico no es inflamable pero en su concentración más alta puede causar combustión al contacto con líquidos y sólidos. En contacto con metales genera hidrógeno, gas altamente inflamable. [Castro Sánchez, 2006]

El ácido sulfúrico debe ser usado, si es posible en circuitos cerrados de cañerías, de modo de reducir al mínimo la posibilidad de contacto por derrame accidental. No se debe permitir que el ácido entre en alcantarillas o fuentes de agua. [Castro Sánchez, 2006]

Información toxicológica

Toxicidad aguda.- Veneno para el ser humano. Extremadamente irritante, corrosivo y tóxico, resultando por su rápida destrucción, causante de quemaduras severas. El contacto repetido con soluciones diluidas puede causar dermatitis. La inhalación repetida de vapores puede causar bronquitis crónica. [Castro Sánchez, 2006]

Sensibilización.- Las personas expuestas a los vapores pierden en forma gradual la sensibilidad a su acción irritante. Si hay fuegos adyacentes se debe usar el agua con mucha precaución para evitar el contacto con el ácido. Proteger el cuerpo, la vista y las vías respiratorias. [Castro Sánchez, 2006]

En caso de derrame del material, se deben hacer diques para contener el flujo del ácido usando tierra, arena o concreto. Si es posible recuperar el líquido derramado con mucha precaución. Absorber el líquido con ceniza o polvo de cemento. Limpiar neutralizando el líquido con bicarbonato. [Castro Sánchez, 2006]

Almacenamiento y manipulación

Evitar el contacto del ácido con el agua.

Almacenar separado de carburos, cloratos, fulminatos, nitratos, picratos, metales en polvo, materiales oxidantes y combustibles.

Evitar el contacto con el ácido.

Almacenar en un lugar aislado, no expuesto a la luz solar y bien ventilada.

Almacenar en envases de fierro o polietileno, protegiéndolo de la humedad.

Por todo lo antes mencionado podemos afirmar que el ácido sulfúrico es la mayor base de la química orgánica. [Castro Sánchez, 2006]

2.5 Manganese

El manganese es un elemento químico de número atómico 25 situado en el grupo 7 de la tabla periódica de los elementos y se simboliza como Mn. Se encuentra como elemento libre en la naturaleza, a menudo en combinación con el hierro y en muchos minerales. Como elemento libre, el manganese es un metal con aleación de metales industriales con importantes usos, sobre todo en los aceros inoxidables. [Coeuret F, Costas López, 1992]

El fosfatado de manganese se utiliza como tratamiento para la prevención de la oxidación y corrosión del acero. Dependiendo de su estado de oxidación, los iones de manganese tienen colores diferentes y se utilizan industrialmente como pigmentos. Los permanganatos alcalinos y de metales alcalinotérreos son oxidantes poderosos. El dióxido de manganese se utiliza como cátodo. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Los iones de manganese funcionan como cofactores de una serie de enzimas en los organismos superiores, donde son esenciales en la desintoxicación de los radicales libres de superóxido. El elemento es un mineral traza esencial para todos los seres vivos conocidos. En cantidades mayores, y al parecer con una actividad mucho mayor por la inhalación, el manganese puede causar un síndrome de intoxicación en los mamíferos, con daños neurológicos que a veces son irreversibles. [Coeuret F, Costas López, 1992]

2.5.1 Características principales



Figura N°2. Manganeso

Manganeso puro

El manganeso es un metal de transición blanco grisáceo, parecido al hierro. Es un metal duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable. El manganeso metal puede ser ferromagnético, pero sólo después de sufrir un tratamiento especial. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Sus estados de oxidación más comunes son 2+, 3+, 4+, 6+ y +7, aunque se han encontrado compuestos con todos los números de oxidación desde 1+ a 7+; los compuestos en los que el manganeso presenta estado de oxidación 7+ son agentes oxidantes muy enérgicos. Dentro de los sistemas biológicos, el catión Mn^{2+} compite frecuentemente con el Mg^{2+} . Se emplea sobre todo aleado con hierro en aceros y en otras aleaciones. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Algunos de sus usos

El traqueteo de los motores se reduce mediante el uso de un compuesto de manganeso que se añade a la gasolina sin plomo. Esto aumenta el octanaje del combustible. El manganeso se utiliza en las baterías desechables estándar. El manganeso es esencial para producir acero y el hierro. El manganeso es un componente esencial para la fabricación de acero inoxidable de bajo costo. El manganeso es aleado con aluminio para producir un metal que es más resistente a la corrosión. La mayoría de las latas de aluminio para bebidas contienen entre 0,8% y 1,5% de manganeso. En química, el óxido de manganeso se utiliza para oxidar alcohol bencílico. La contaminación de hierro puede hacer que el vidrio se tinte de color verde. Ya desde tiempos antiguos se añade un compuesto de manganeso al vidrio para contrarrestar este efecto. El oxígeno y el cloro se procesan utilizando dióxido de manganeso. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Este mismo compuesto es también un pigmento marrón que se puede utilizar para hacer pintura. El vidrio y la cerámica se pueden colorear mediante diversos compuestos de manganeso. En algunas partes del mundo, el manganeso se utiliza para fabricar monedas. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Se ha encontrado dióxido de manganeso, MnO_2 , en pinturas rupestres (dando un color negro). También se han utilizado a lo largo de la historia, por ejemplo por los egipcios y los romanos, compuestos de manganeso para decolorar el vidrio o bien darle color. Asimismo se ha encontrado manganeso en las minas de hierro utilizadas por los espartanos, se piensa que tal vez sea debido a esto la especial dureza de sus aceros. En el siglo XVII, el químico alemán Glauber, produjo por primera vez permanganato, un reactivo de laboratorio bastante utilizado. A mediados del siglo XVIII, el dióxido de manganeso se empleó para la producción de cloro. El químico sueco Scheele fue el primero en describir que el manganeso era un elemento, pero fue Johan Gottlieb Gahn quien lo aisló por reducción del dióxido con carbono (1774), unos años después de los experimentos realizados en Viena por Ignatius Gottfried Kaim (1770), descritos en su obra "De metalleis dubiis" y que, a pesar de su escasa difusión, le confirman como el primer científico en aislar el manganeso. [Coeuret F, Costas López, 1992]

A principios del siglo XIX se comenzó a probar el manganeso en aleaciones de acero. En 1816 se comprobó que endurecía al acero, sin hacerlo más frágil. El manganeso es un elemento químico de número atómico 25. [Coeuret F, Costas López, 1992]

El manganeso es un oligoelemento, es decir, un elemento químico esencial para todas las formas de vida.

Se ha comprobado que el manganeso tiene un papel tanto estructural como enzimático. Está presente en distintas enzimas, destacando el superóxido dismutasa de manganeso (Mn-SOD), que cataliza la dismutación de superóxidos, O_2^- ; la Mn-catalasa, que cataliza la dismutación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 ; así como en la concavanila A (de la familia de las lectinas), en donde el manganeso tiene un papel estructural. [Coeuret F, Costas López, 1992]

El cuerpo humano logra absorber el manganeso en el intestino delgado, acabando la mayor parte en el hígado, de donde se reparte a diferentes partes del organismo. Alrededor de 10 mg de manganeso son almacenados principalmente en el hígado y los riñones. En el cerebro humano el manganeso es unido a metaloproteínas de manganeso, siendo la más relevante la glutamina sintetasa en los astrocitos. [Coeuret F, Costas López, 1992]

El manganeso es también importante en fotosíntesis oxigénica en las plantas. El complejo oxigénico es parte del fotosistema II contenido en las membranas del cloroplasto; es responsable de la fotooxidación final del agua durante la fase luminosa de la fotosíntesis y tiene una metaloenzima con cuatro átomos de manganeso. Por esta razón, la mayoría de los fertilizantes contienen manganeso. [Coeuret F, Costas López, 1992]

Es uno de los oligoelementos indispensable para la vida, toda vez que es uno de los materiales que el organismo utiliza para fabricar sus enzimas. Si las hembras de los mamíferos carecen de suficiente manganeso, abortan o dan a luz pequeñuelos que mueren por ser incapaces de mamar. [Bletry J, 2005]

Este elemento ayuda al páncreas en su función y en el correcto uso de la glucosa. Es un componente de los huesos, es el pigmento, que une al calcio, magnesio y fósforo. Es parte activa en producción de tiroxina y de las hormonas sexual. Tiene importancia en la producción de colesterol y en la desintegración y formación de grasas. Fortalece el cartílago de los huesos y a los puntos donde los músculos se unen con los huesos. [Bletry J, 2005]

Es un componente del sistema nervioso. Funciona sobre las enzimas para la absorción de vitamina B1, biofina, vitamina C y colina, también en la prevención de la esterilidad. [Bletry J, 2005]

Se estima la necesidad diaria de éste elemento en unos 2 a 3 miligramos diarios.

El manganeso se oxida con facilidad en el aire para formar una capa castaña de óxido. También lo hace a temperaturas elevadas. A este respecto su comportamiento es más parecido a su vecino de mayor número atómico en la tabla periódica (el hierro), que al de menor número atómico, el cromo. [Bletry J, 2005]

El manganeso es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad y en algunos casos, muy vigorosamente. Cuando se calienta en presencia de aire u oxígeno, el manganeso en polvo forma un óxido rojo, Mn_3O_4 . Con agua a temperatura ambiente se forman hidrógeno e hidróxido de manganeso (II), $Mn(OH)_2$. En el caso de ácidos, y a causa de que el manganeso es un metal reactivo, se libera hidrógeno y se forma una sal de manganeso (II). El manganeso reacciona a temperaturas elevadas con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, fósforo y boro. [Zhang Wensheng y Chu Yong Cheng, 2007]

En sus muchos compuestos, presenta estados de oxidación de 1+ hasta de 7+. Los estados de oxidación más comunes son 2+, 4+ y 7+. Todos los compuestos, excepto los que contienen Mn II, son intensamente coloridos. Por ejemplo, el permanganato de potasio, $KMnO_4$, produce soluciones acuosas que son de color rojo púrpura; el manganato de potasio, K_2MnO_4 , produce soluciones de color verde intenso. Los compuestos de manganeso tienen muchas aplicaciones en la industria. El dióxido de manganeso se usa como un agente desecante o catalizador en pinturas y barnices y como decolorante en la fabricación de vidrio y en pilas secas. El permanganato de potasio se emplea como blanqueador para decoloración de aceites y como un agente oxidante en química analítica y preparativa. [Zhang Wensheng y Chu Yong Cheng, 2007]

2.5.2 Efectos del manganeso sobre la salud

El manganeso es un compuesto muy común que puede ser encontrado en todas partes en la tierra. El manganeso es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en los humanos. Cuando la gente no cumple con la ración diaria recomendada su salud disminuirá. Pero cuando la toma es demasiado alta problemas de salud aparecerán. [Palacios, 1994]

La toma de manganeso por los humanos mayoritariamente tiene lugar a través de la comida, como son las espinacas, el té y las hierbas. Las comidas que contienen las más altas concentraciones son los granos y arroz, las semillas de soja, huevos, frutos secos, aceite de oliva, judías verdes y ostras. Después de ser absorbido en el cuerpo humano el manganeso será transportado a través de la sangre al hígado, los riñones, el páncreas y las glándulas endocrinas. [Palacios, 1994]

Cuando los hombres se exponen al manganeso por un largo periodo de tiempo el daño puede llegar a ser importante. [Palacios, 1994]

Porque el manganeso es un elemento esencial para la salud de los humanos la falta de este puede también causar efectos sobre la salud. Engordar, intolerancia a la glucosa, coágulos de sangre, problemas de la piel, bajos niveles de colesterol, desorden del esqueleto, defectos de nacimiento, cambios en el color del pelo. [Palacios, 1994]

2.5.3 Efectos ambientales del manganeso

Los compuestos del manganeso existen de forma natural en el ambiente como sólidos en suelos y pequeñas partículas en el agua. Las partículas de manganeso en el aire están presentes en las partículas de polvo. Estas usualmente se depositan en la tierra en unos pocos días. [Palacios, 1994]

Los humanos aumentan las concentraciones de manganeso en el aire por las actividades industriales y a través de la quema de productos fósiles. El manganeso que deriva de las fuentes humanas puede también entrar en la superficie del agua, aguas subterráneas y aguas residuales. A través de la aplicación del manganeso como pesticida, el manganeso entrará en el suelo. [Palacios, 1994]

Para los animales el manganeso es un componente esencial sobre unas 36 enzimas que son usadas para el metabolismo de carbohidratos, proteínas y grasas. [Palacios, 1994]

Con animales que comen muy poco manganeso interfiere en el crecimiento normal, la formación de huesos y en la reproducción. Para algunos animales la dosis letal es bastante baja, lo cual significa que tienen pocas posibilidades de supervivencia incluso a pequeñas dosis de manganeso cuando este excede la dosis esencial.

El manganeso puede causar disturbancias en los pulmones, hígado y vasculares, decremento de la presión sanguínea, fallos en el desarrollo de fetos de animales y daños cerebrales. Cuando el manganeso es tomado a través de la piel este puede causar temblores y fallos en la coordinación. Finalmente, las pruebas de laboratorio con animales han mostrado que diversos envenenamientos con manganeso deberían incluso ser capaces de causar el desarrollo de tumores en animales. [Palacios, 1994]

En plantas los iones del manganeso son transportados hacia las hojas después de ser tomados en el suelo. Cuando muy poco manganeso puede ser absorbido desde el suelo esto causa disturbaciones en los mecanismos de las plantas. Por ejemplo disturbaciones en la división del agua en hidrógeno y oxígeno, en lo cual el manganeso juega un papel importante. [Palacios, 1994]

El manganeso puede causar síntomas de toxicidad y deficiencia en plantas. Cuando el pH del suelo es bajo las deficiencias de Manganeso son más comunes. Concentraciones altamente tóxicas de Manganeso en suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento de las hojas y puntos marrones en las hojas. [Palacios, 1994]

2.5.4 Minerales de manganeso

La principal mena de manganeso es la pirolusita, MnO_2 , que se presenta en formas de masas negras, y como fino polvo negro. El mineral manganita, es un óxido con un grupo hidroxilo, $\text{MnO}(\text{OH})$. Otra forma del óxido MnO_2 se llama ramsdellita. También forma el mineral de óxido Mn_3O_4 llamado hausmannita y Mn_2O_3 en el mineral bixbyita. El manganeso se encuentra con hierro y zinc en el mineral de óxido franklinita. Un óxido de manganeso con zinc es la hetaerolita. El manganeso forma un mineral de óxido con titanio, hierro y plomo llamado senaita. El manganeso forma un mineral de óxido con bario y potasio llamado holandita. El óxido de tungsteno es la hubnerita. El manganeso forma un óxido junto con el magnesio y otros metales en el mineral birnessita. Un óxido formado junto con bario se llama romanechita. El manganeso se encuentra con zinc y hierro en el mineral calcofanita. Aparece con niobio en el mineral de óxido columbita y con niobio, tántalo y hierro en la manganocolumbita y la manganotantalita. [Dana James, 1992]

El manganeso se encuentra en el mineral de carbonato rojo rodocrosita, MnCO_3 , que a veces es de calidad gema. El manganeso aparece en el mineral de carbonato benstonita. El mineral de hidróxido de manganeso se llama pirocroita. El sulfuro de manganeso, MnS , en forma de mineral se llama alabandita. [Dana James, 1992]

El manganeso es un constituyente de un número de minerales de silicato tales como la leucofoenicita, la espesartina, $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ y la serandita, $\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. El manganeso aparece con calcio, aluminio y boro en el borosilicatomanganaxinita. También aparece en la bannisterita y la bustamita. Aparece con berilio en el silicato helvita. El manganeso se presenta con magnesio y arsénico en el silicato ardennita. El manganeso con magnesio, zinc y arsénico forman el silicatomcgovernita. El manganeso con zinc forma el silicato hodgkinsonita. El manganeso se encuentra en el mineral de silicato langbanita, con antimonio, hierro y calcio. Aparece con titanio en el mineral astrofilita. [Dana James, 1992]

El manganeso aparece con titanio, arsénico y hierro en el mineral de arseniatocafarsita.

El manganeso aparece en los minerales de fosfato childrenita y hureaulita. Otro fosfato de manganeso y que contiene bario es la kulanita. El manganeso con hierro y magnesio forman el mineral de fosfato ludlamita. La grafftonita es un mineral de fosfato de hierro, manganeso y calcio. [Dana James, 1992]

El dióxido de manganeso se usa como agente oxidante en las pilas secas ordinarias.

2.5.5 Mineral alabandita (MnS)

La alabandita es un mineral de la clase de los minerales sulfuros, y dentro de esta pertenece al llamado “grupo de la galena”. Fue descubierta en 1832 en la antigua ciudad de Sacaramb en Hunedoara (Rumanía) siendo nombrada así por su supuesto descubrimiento en la ciudad de Alabanda (Turquía). [Dana James, 1992]

Tabla N°1. Propiedades físicas del mineral alabandita.

Categoría	Minerales sulfuros
Fórmula química	MnS
Propiedades físicas	
Color	Negro-hierro, marrón, negro grisáceo, verde
Raya	Verde oscura a marrón
Lustre	Sub-metálico
Transparencia	Opaco
Sistema cristalino	Isométrico, hexoctaédrico
Hábito cristalino	Cristales cubos u octaedros grandes, comúnmente masivo granular
Fractura	Irregular
Dureza	3,5 - 4 (Mohs)
Tenacidad	Quebradizo
Densidad	3,95 - 4,04 g/cm ³

Fuente: Manual de mineralogía de Dana

Características químicas

Es un sulfuro anhidro de manganeso. Muy parecido estructuralmente a otros minerales sulfuros del grupo de la galena al que pertenece. Es dimorfo con la rambergita, de igual fórmula química pero que en vez de isométrico cristaliza en el sistema cristalino hexagonal. [Dana James, 1992]

Además de los elementos de su fórmula, suele llevar como impureza el hierro, magnesio y cobalto. [Dana James, 1992]

Se derrite al fuego y se vitrifica por lo que algunos la tienen por especie de vidrio y se sirven de ella en la fábrica de vidrios y cristales para purificarlos de la tintura y verdoso que suelen sacar. [Dana James, 1992]

Formación y yacimientos

Puede formarse en grandes cantidades en vetas de sulfuros polimetálicos epitérmicas y especialmente en yacimientos de minerales del manganeso de baja temperatura. Suele encontrarse asociado a otros minerales como galena, calcopirita, esfalerita, pirita, acantita, telurio, rodocrosita, calcita, rodonita o cuarzo. [Dana James, 1992]

La alabandita (MnS) es un sulfuro muy activo en flotación y que interfiere la flotación de Pb-Cu y en especial el zinc, los mayores daños son en el grado de concentrados en general y bajas recuperaciones, la razón fundamental es la gran afinidad del sulfuro de manganeso por el sulfato de cobre y xantato dejando al sistema de flotación de zinc prácticamente sin reactivos. La alabandita no solo está presente en Atacocha, se conocen casos mucho más complicados en Raura, Huarón, Pachapaqui, Ucchucchacua; en general el tema es controlar por mezcla con otros minerales (blending), aun no hay un depresor que pueda controlar esta flotación perjudicial. [Dana James, 1992]

Mineralogía

El sulfuro de manganeso que se presenta en la naturaleza en forma cristalina. Especie mineral perteneciente a la clase de los sulfuros, que tiene como fórmula química MnS . De color variable en tonalidades oscuras (negro, gris acero, pardo verdoso), es opaco, con brillo metálico en fracturas frescas que adoptan progresivamente un lustro mate y raya verde negruzca. Cristaliza en el sistema cúbico en una estructura similar a la de la halita, con hábitos octaédricos y hexaédricos que forman agregados granulares o masivos. La ferroalabandita es una variedad que presenta pequeñas cantidades de hierro en su composición. [Dana James, 1992]

Los cristales presentan exfoliación perfecta, aunque debido a su tamaño no resulta apreciable. Su densidad es de 4 gr/cm³ y su dureza está entre 3,5 y 4 según la escala de Mosh. Es soluble en ácidos (clorhídrico, nítrico), resulta fácilmente oxidable y la exposición frente a la luz directa altera con facilidad su superficie. [Dana James, 1992]

Aparece en filones hidrotermales asociado a otros sulfuros (galena, pirita) y minerales de manganeso (rodonita, rodocrosita y pirolusita). Sus yacimientos son muy escasos; los más destacados se encuentran en Bulgaria y Rumanía —asociados a menas auríferas—, Alabanda (Turquía) —lugar de donde ha tomado el nombre—, Cerro de Morococha (Perú) —junto con menas de cobre—, Snake River (Colorado) y Tombstone (Arizona), y la variedad férrica en Sajonia (Alemania). [Dana James, 1992]

2.6 Materiales en la agricultura orgánica

2.6.1 Estiércoles de animales.- Los estiércoles son fuente principal de nitrógeno en la fabricación de abonos compostados, para la agricultura orgánica los estiércoles deben estar frescos y no provenir de animales enfermos o recién tratados con drogas, y los potreros donde pastorean no haber sido tratados con agrotóxicos por que estos afectarían notablemente la calidad de los mismos, estos también mejoran la calidad de los suelos aportando nutrientes. [Palacios, 1994]

Todos los estiércoles son buenos para los abonos orgánicos hasta el estiércol humano utilizado en china y la india. [Palacios, 1994]

La gallinaza es un estiércol que contiene mayor cantidad de nutrientes y nunca se debe aplicar sin comportar. Está siendo cuestionada incluyendo la pollinaza por sus altos contenidos de antibióticos, hormonas, anabólicos que utilizan en el proceso de esta industria, la pollinaza es utilizada en la alimentación bovina, por eso la alternativa de mejorar las producciones orgánicas, al comportar los materiales alcanzando temperaturas en el compost se pueden eliminar las trazas de los agroquímicos. [Palacios, 1994]

El agua es el soluto universal, con ella podemos dar vida, esta debe estar limpia sin tratamientos químicos. [Palacios, 1994]

2.6.2 Sulfatos y otros químicos permitidos.- Aporte de elementos mayores y menores, las plantas obtienen el 90% de sus alimentos del aire y el agua solo el 10% de los minerales se extraen del suelo, pero a pesar de la poca cantidad que utilizan las plantas sin ellos no producirían. Cuando faltan algunos de estos elementos aparacen deficiencias en las plantas muchos de ellos expresados físicamente o debilidad para afrontar plagas y enfermedades. [Palacios, 1994]

Los sulfatos son utilizados en la agricultura orgánica aunque son de procedencia química, está permitida usarlos ya que en el proceso de fermentación son enlazados orgánicamente por bacterias y hongos los cuales hacen que las plantas y el suelo los asimilen con facilidad en pequeñas cantidades sin dejar residuos tóxicos en plantas y animales, fortalecen el suelo devolviéndole fertilidad y estabilidad en nutrientes. [Palacios, 1994]

El sulfato de manganeso se utiliza para prevenir diferencias de manganeso en la agricultura, debido a su alto contenido de manganeso, gran solubilidad, máxima biodisponibilidad y bajo costo por unidad de Mn bioaprovechable. [Palacios, 1994]

Tabla N°2. Características del sulfato de manganeso comercial.

Garantía de composición:	Porcentaje en peso
Sulfato de manganeso monohidratado $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
No menor de	32%
No menos de	96.8%
(Equivalente a 320 gr de manganeso soluble/ kg)	
Manganeso soluble en agua del manganeso garantizado	100%

Fuente: Fuentes de Fertilización y Encalado que se usan en los Estados Unidos.

2.6.3 Sulfato de manganeso (MnS_4).- Su papel es imprescindible en la constitución de enzimas de oxidación que regulan los procesos vitales del metabolismo en las plantas. Ayuda a la persistencia de la clorofila, por lo que se le encuentra en mayor proporción en los tejidos jóvenes. Convierte los nitratos que toman las raíces a formas que la planta las pueda utilizar. [Palacios, 1994]

El manganeso en el suelo.- El pH alcalino del suelo dificulta la absorción de este elemento, siendo crítico a partir de 7, el rango ideal para la mejor disponibilidad del elemento es de 5,5 a 6,5. Una causa de deficiencia es la poca materia orgánica. El calcio es un gran inhibidor. [Palacios, 1994]

Síntomas de diferencia.- Clorosis intervenales mientras las nervaduras permanecen verdes. En sus inicios en hojas jóvenes y luego en adultas.

- Desarrollo de pequeños puntos necróticos.
- En casos severos, las hojas permanecen pequeñas y con manchas necróticas entre nervaduras y bordes, las ramas y yemas dejan de crecer dando un aspecto tupido en la parte superior de la planta. [Palacios, 1994]

Corrección de deficiencias.- La mejor forma de corregir la deficiencia de manganeso es con aplicaciones de sulfato de manganeso soluble por vía foliar o en todo caso cualquier quelato de manganeso. Es mejor que toda aplicación sea preventiva antes que correctiva. Debido a su alto contenido de manganeso, gran solubilidad máxima biodisponibilidad y bajo costo por unidad de manganeso bioaprovechable, la aplicación del sulfato de manganeso al suelo es la forma más eficiente para prevenir o corregir las deficiencias de manganeso en la agricultura. [Palacios, 1994]

2.6.4 Propiedades físicas y químicas del sulfato de manganeso

Peso específico.- ($H_2O = 1$): 0.87 a 20°C.

Solubilidad.- 556 g/L a 25°C.

Olor.- Inodoro.

Toxicidad.- Ligeramente tóxico.

Recomendaciones del uso.- Debido a sus ventajosas características y alta calidad, el sulfato de manganeso es la mejor fuente de manganeso para:

- Prevención y corrección de las deficiencias de manganeso en todos los cultivos.
- Formulación de fertilizantes foliares.
- Elaboración de mezclas de microelementos para aplicación al suelo.
- Prevención y corrección de carencia de manganeso en todos los cultivos en aplicación foliar y/o al suelo, solo o mezclado con otros elementos mayores y/o menores.
- Realizar formulaciones especiales de fertilizantes foliares o edáficos, que requiera el agricultor tecnificado, para cultivos o suelos determinados (de acuerdo con el diagnóstico del análisis de suelo y/o foliar) mezclándolo con otros fertilizantes fuentes de elementos mayores y menores. [Palacios, 1994]
- Fabricación de quelatos de manganeso.
- Aplicación a través de sistemas de fertigación.
- Fabricación de fungicidas a base de carbamatos de manganeso (Maneb, Mancozeb).
- Elaboración de soluciones para hidroponía.

2.6.5 Acciones del manganeso en los vegetales

– El manganeso funciona como activador de un rango muy amplio de enzimas que catalizan fosforilación, descarboxilación, reducción e hidrólisis; y por lo tanto la deficiencia de manganeso afectará la respiración, síntesis de aminoácidos, síntesis de lignina y niveles de hormonas en las plantas, esto es, los principales procesos vitales de las plantas, lo que en última instancia determinará el rendimiento y la calidad de la cosecha. Es fundamental para el proceso de la fotosíntesis, ya que conforme el contenido de manganeso disminuye, la capacidad de oxigenación de la planta disminuye igualmente. El manganeso es necesario para la síntesis de la clorofila. Permite aumentar el aprovechamiento del calcio, magnesio y fósforo disponible en el suelo. Desempeña una función importante en la resistencia de las plantas a las enfermedades. [Palacios, 1994]

Causas de la deficiencia.- Aun donde el suelo contenga suficiente manganeso para la nutrición de las plantas, puede originarse una deficiencia de éste y otros microelementos, debido a la interferencia de los elementos mayores que los cultivos requieren en grandes cantidades para lograr los rendimientos cada vez más altos para los que son creadas las nuevas variedades que surgen en el mercado. [Palacios, 1994]

La deficiencia se presenta en suelos alcalinos, calcáreos, con alto contenido de materia orgánica o con baja densidad aparentemente independiente de su contenido en manganeso y en suelos ácidos que se han originado de materiales con bajo contenido en manganeso. [Palacios, 1994]

Otros factores que pueden originar deficiencias de manganeso son el sobreencalado, el uso de aguas alcalinas para irrigación o una cama de siembra demasiado suelta.

2.6.6 Como detectar la deficiencia del manganeso

Los cultivos con carencia son de color amarillento o verde olivo, son más susceptibles a las enfermedades y sus granos tienden a desarrollarse inadecuadamente. El trigo y la cebada presentan manchas descoloridas, mientras que las plantas de maíz presentan rayas amarillas en las hojas. [Palacios, 1994]

Plantas como la soya, frijol, pepino, col y espinaca muestran manchas amarillas en las zonas intervenales de las hojas, en lugar de ser verde oscuro. Los primeros síntomas de falta de manganeso en cítricos son las hojas con franjas verde oscuro a lo largo de las venas centrales y principales, con áreas verde claro entre éstas. En casos muy severos, estas franjas verde claro llegan a ser casi blancas, el follaje se torna débil y se origina la muerte de las ramillas terminales. [Palacios, 1994]

Cada cultivo presenta un patrón característico distintivo para la deficiencia del manganeso y para la mayoría de nutrientes; sin embargo, cuando aparecen los síntomas visuales de carencia, puede ser demasiado tarde para evitar la disminución del rendimiento. Además antes de que aparezcan los síntomas característicos de la deficiencia, existe el periodo llamado de "hambre oculta", en el que el cultivo sufre por falta del elemento en cuestión y disminuye su rendimiento sin mostrar síntomas visibles, por lo cual es preferible prevenir las deficiencias que corregirlas. [Palacios, 1994]

Además, la deficiencia de un elemento puede estar enmascarada por el exceso o carencia de otro u otros elementos, razón por la que es de mucha utilidad el análisis foliar para determinar el nivel de cada elemento en la planta y corregir las carencias que presente mediante la aplicación foliar y/o al suelo de mezclas de los elementos deficientes. [Palacios, 1994]

2.6.7 Método para preparar y aplicar el producto

Aplicación al suelo.- La cantidad de que debe ser aplicada al suelo varía apreciablemente, dependiendo de las propiedades de éste, el método de aplicación y colocación, propiedades y acidez de cada fertilizante fuente de macronutrientes aplicado junto con el sulfato de manganeso. [Palacios, 1994]

El valor del manganeso fertilizante es incrementado sustancialmente cuando es aplicado con fertilizantes de reacción ácida y cuando se aplica en banda o localizado y se incorpora o cubre. Cuando se aplique al voleo sobre el suelo y después se incorpore, deberán utilizarse las dosis mayores. [Palacios, 1994]

Dosis.- La dosis normal de aplicación al suelo varía de 20 a 150 kg de sulfato de manganeso por hectárea, dependiendo del tipo de suelo y grado de deficiencia. Una fórmula que puede utilizarse para el cálculo de la cantidad de sulfato de manganeso deberá aplicarse al suelo, en banda con el fertilizante de arranque o inicio, en hortalizas o cultivos anuales, es calculada con base en la propuesta en: Extensión Bulletin E-550B, Michigan State University. [Palacios, 1994]

2.6.8 Aplicación de manganeso en suelos tropicales ácidos.

Investigaciones recientes en Costa Rica han determinado que en suelos tropicales ácidos puede ocasionarse una deficiencia de manganeso (Mn) debido a un exceso de hierro (Fe) con respecto al manganeso. [Palacios, 1994]

La relación Fe/Mn que se considera óptima para este tipo de suelos va desde dos a un máximo de tres. Un valor mayor de tres ocasionará una deficiencia de manganeso por exceso de hierro. [Palacios, 1994]

En forma práctica, deberán aplicarse 6.3 kg de sulfato de manganeso por hectárea, por cada ppm de manganeso que deba elevarse para llevar la relación Fe/Mn a un valor de tres o menor, de acuerdo a la fórmula:

Tabla N°3. Suministro de sulfato de manganeso por hectárea

$$\text{Kg de MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O por hectárea} = \left[\left(\frac{\text{ppm Fe}}{3} - \text{ppm Mn} \right) \right] [6.3]$$

Fuente.- Fuentes de fertilización y encalado que se usan en Estados Unidos.

Cultivos más sensibles a deficiencia de manganeso por exceso de hierro.- Café, tomate, chile, cucurbitáceas, lechuga, arroz, cebolla, frutales, cítricos, aguacate, granadilla, banano, crucíferas. [Palacios, 1994]

Combinación con fertilizantes nitrogenados.-Deben preferirse las fuentes amoniacales, ya que incrementan la concentración del manganeso en la solución del suelo y la absorción del manganeso por las plantas. [Palacios, 1994]

Los nitratos, debido al incremento en el pH, pueden deprimir la absorción de manganeso.

Combinación con fertilizantes potásicos.- En orden de preferencia, las fuentes potásicas para aplicarse al suelo en combinación con sulfato de manganeso monohidratado deben ser: cloruro de potasio, nitrato de potasio y sulfato de potasio. [Palacios, 1994]

Combinación con fertilizantes fosforados.- No se recomienda mezclar sulfato de manganeso con polifosfatos de amonio, ya que en algunos casos pueden reaccionar y formarse productos insolubles, lo cual restringirá el movimiento de manganeso y fósforo del fertilizante y por lo tanto disminuirá su valor para las plantas. [Palacios, 1994]

No debe mezclarse el sulfato de manganeso con fertilizantes de reacción alcalina como el fosfato diamónico. [Palacios, 1994]

En cambio la combinación de sulfato de manganeso con fosfato monoamónico o superfosfatos, produce fertilizantes complejos y mezclados relativamente más efectivos.

Suelos ácidos y alcalinos.-En ciertos suelos alcalinos, calcáreos y altamente orgánicos la deficiencia de manganeso puede no ser totalmente corregida por la aplicación de sulfato de manganeso monohidratado solamente al suelo, también se requieren aplicaciones foliares. [Palacios, 1994]

En estos suelos es necesario aplicar suficiente fertilizante de manganeso en la siembra para asegurar que el cultivo continúe creciendo sin deficiencia de manganeso hasta que se produzca suficiente follaje para aprovechar las aspersiones foliares. Donde la escasez de manganeso es menos aguda, el suelo puede suministrar suficiente manganeso para el crecimiento inicial y las consecuentes deficiencias pueden ser prevenidas por aspersiones foliares. [Palacios, 1994]

Suelos ácidos.- En contraste con lo anterior, la aplicación de manganeso solamente al suelo previene los síntomas de deficiencia de manganeso, e incrementa los rendimientos de plantas cultivadas en suelos ácidos con bajo contenido de manganeso, o en los que el contenido de hierro (Fe) sea mayor a tres veces el contenido de manganeso, lo cual originará una deficiencia de manganeso por exceso de hierro. [Palacios, 1994]

Sensibilidad de los cultivos a la deficiencia de manganeso.- Aun cuando ningún cultivo puede sobrevivir en ausencia total de manganeso, existen cultivos aparentemente más sensibles que otros y que mostrarán primero los síntomas de deficiencia. [Palacios, 1994]

Tabla N° 4. Cultivos que presentan deficiencia de manganeso.

Nogal	Cucurbitáceas
Cítricos	Crucíferas
Frambuesa	Col de Bruselas
Avena	Col
Cebada	Coliflor
Espinaca	Col rizada
Frijol, soya	Mostaza
Chícharo	Papa
Tomate	Betabel
Manzana	Cerezas
Durazno	Leguminosas de grano
Trigo	Cebolla
Uva	Fresa

Fuente.- Fuentes de fertilización y encalado que se usan en Estados Unidos.

La anterior lista es enunciativa sin considerarse limitativa, ya que cualquier cultivo que se siembre en suelos alcalinos o con bajos contenidos de manganeso intercambiable o donde el manganeso haya sido removido por riego o lluvias abundantes o por las cosechas, sufrirá por falta de manganeso y disminuirá su rendimiento y calidad, aun cuando no manifieste síntomas visibles de deficiencia. [Palacios, 1994]

Aplicaciones foriales.- Las aplicaciones foliares de sulfato de manganeso son comparativamente más efectivas (por kg de manganeso aplicado) que las aplicaciones al suelo, ya que se evita su inmovilización, sin embargo dada la escasa movilidad del manganeso dentro de las plantas, conviene realizar los dos tipos de aplicaciones en combinación para mantener bien nutridos a la raíz y follaje y mejorar la producción. Investigaciones recientes a nivel internacional, han confirmado que el planteamiento "poco y frecuente" es la mejor estrategia para corregir las deficiencias de manganeso. Aspersiones foliares periódicas en alto volumen con 1 g de sulfato de manganeso /litro de agua o en bajo volumen con 10 g/L; ajustando la dosis aproximada a 3.5 kg de sulfato de manganeso por hectárea corregirán la deficiencia de manganeso. [Palacios, 1994]

La adición de 500 g de urea foliar por cada 100 L de agua, incrementa la absorción de manganeso. [Palacios, 1994]

Frutales.- Puede aplicarse en cualquier época del año, aun cuando las mejores son en cada una de las brotaciones de follaje, cuando las hojas estén a 2/3 de su desarrollo total y aún no hayan endurecido. [Palacios, 1994]

Mezclas de microelementos y macroelementos para aplicación foliar.- El sulfato de manganeso es perfectamente compatible con las principales fuentes de microelementos y macroelementos para aplicación foliar. [Palacios, 1994]

Surfactantes.- En todos los casos debe agregarse algún tensoactivo a las soluciones de aspersión foliar para prolongar la retención de los depósitos de Mn en el follaje y para incrementar la proporción y cantidad de absorción de nutrientes a través de las superficies foliares. [Palacios, 1994]

Compatibilidad.- El sulfato de manganeso al combinarse con el agua para aspersión foliar forma una solución ligeramente ácida, aumentando por ello la eficacia de los agroquímicos con los que se aplica, y puede usarse con la mayoría de los insecticidas y fungicidas de uso común, salvo recomendaciones en contrario. [Palacios, 1994]

En caso de duda, conviene efectuar previamente pruebas de compatibilidad física y aplicación en algunos metros de surco del cultivo y realizar observaciones en un lapso de 48 a 72 horas. Si no observa daños y las condiciones atmosféricas son constantes, puede continuarse con tratamientos en gran escala. [Palacios, 1994]

2.6.9 Sulfato de Manganeso monohidratado (Hoja MSDS).

Densidad a 25°C.- No hay información disponible.

Solubilidad (20°C).- 71 g / 100 ml de agua

Índice de volatilidad.- No aplicable

Gravedad específica.- 1.67

Estabilidad.- Producto estable en condiciones normales.

Reacciones de riesgo

Se puede deteriorar levemente en contacto con aire.

a) Condiciones que deben evitarse.- Calor, llamas o fuentes de ignición.

b) Materiales que deben evitarse.- Agentes oxidantes.

c) Productos de descomposición peligrosos.- Óxidos de azufre.

Información toxicológica

Información ecológica.

Ecotoxicidad: Peligroso para la vida acuática.

Consideraciones sobre disposición final

Disposición del producto.- Si no se puede retratar o reutilizar, disponer los residuos en envases de seguridad para trasladar a plantas autorizadas para su descarte.

Disposición embalaje/envase contaminado.- No reutilizar envases vacíos.

CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN Y LIXIVIACIÓN

Para las pruebas en su totalidad se usó una materia prima de concentrado de plomo-plata según los ensayos a una porción representativa de la muestra.

Tabla N°5 Análisis químico del concentrado plomo-plata.

Elemento		Ensaye
Ag	oz/tc	210.7
Pb	%	16.20
Zn	%	1.4
Fe	%	14.1
Mn	%	18.7
Ca	%	2.5
As	%	0.7
S total	%	29.5
S sulfuro	%	20.7
C total	%	1.7
C orgánico	%	0.4

Se observa que el concentrado presenta una alta ley de manganeso, elemento penalizable, el mineral que se detecta como manganeso es la alabandita (MnS).

Lixiviación y Flotación del Concentrado de plomo-plata.- Las mejores condiciones para lixiviar los carbonatos son:

pH lixiviación : 4.0
H₂SO₄ : 10.0% (en peso)
Tiempo : 4 horas
Temperatura : 25-30 °C

Las mejores condiciones para lixiviar la alabandita (MnS) son:

pH lixiviación : 2.0
H₂SO₄ : 10.0% (en peso)
Tiempo : 4 horas
Temperatura: 25-30 °C

Bajo estas condiciones es posible lixiviar el manganeso presente en el concentrado. Los resultados se presentan en la tabla N°6.

Tabla N°6. Recuperación de manganeso y consumo de ácido sulfúrico.

Prueba N°	Pérdida Peso %	Consumo Ácido kg/t	Extracción %	
			Mn	Ca
8	27	632	96.2	13.6
9	34	544	93.1	10.2
10	20	532	93.9	9.7
11	22	481	92.7	8.5
12	28	477	94.1	7.5
13	23	455	92.4	7.9
14	28	460	92.6	7.1
15	31	476	92.8	7.4
16	19	473	90.1	1.2
17	19	436	91.4	7.7
18	20	452	93.1	7.9
19	18	415	90.9	7.8

La pérdida de peso promedio es de 24% en la lixiviación y un total de 30% promedio con la etapa de flotación, el consumo de H_2SO_4 es de 486 kg/t siendo posible lixiviar hasta el 95% de manganeso.

El ácido sulfúrico es un producto fiscalizado, lo cual se tiene que justificar el consumo para cada prueba realizada.

Se corrieron 4 pruebas iniciales con las siguientes etapas:

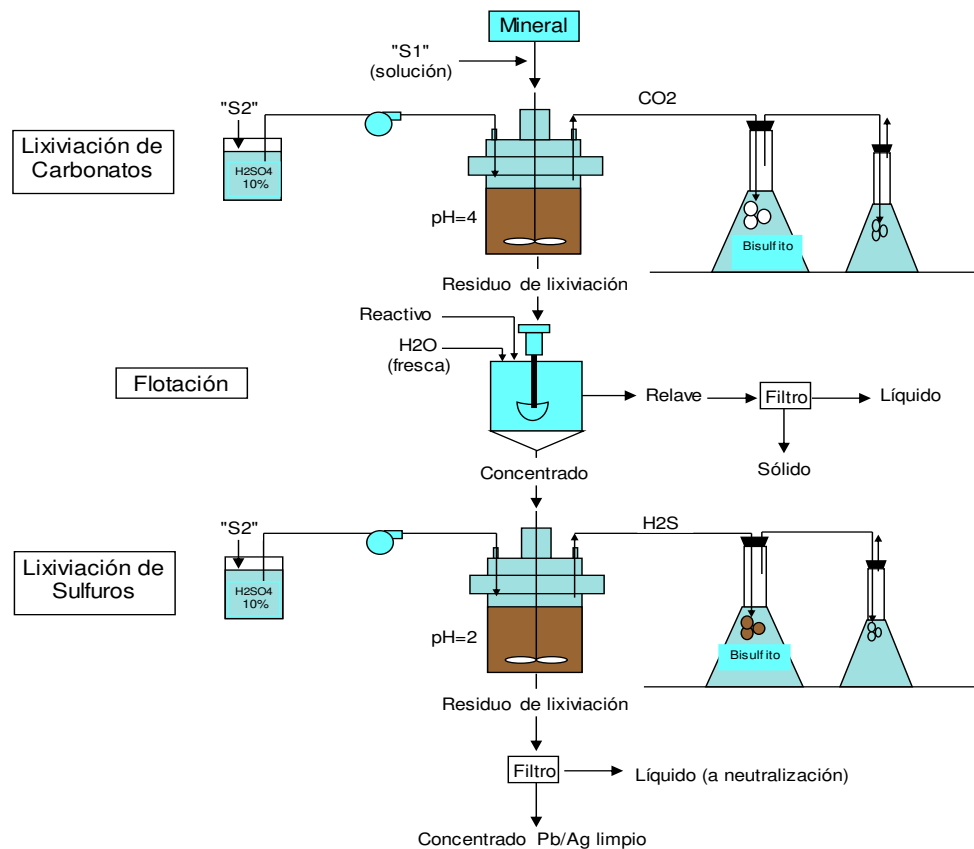
Etapa 1: Lixiviación a un pH=4.

Etapa 2: Flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior.

Etapa 3: Lixiviación del concentrado de flotación de la etapa anterior a pH=2.

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en un recipiente hermético para evitar la emanación de gases producidos por la lixiviación tal es el caso del ácido sulfhídrico.

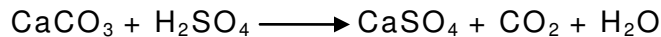
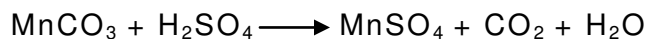
Figura N°3 Diagrama de flujo lixiviación de manganeso.



3.1.1 Lixiviación pH =4.- Las condiciones para la lixiviación de la primera etapa fueron las siguientes:

pH lixiviación	:	4.0
H ₂ SO ₄	:	10.0% (en peso)
Tiempo	:	4 horas
Temperatura	:	25-30 °C

Reacción de la lixiviación de los carbonatos.



Para empezar la prueba se lixivió 250 gr de muestra y 130 cc. de una solución recirculadora, el pH inicial fue de 7.06.

Se adicionó para esta etapa 255 kg/t de H₂SO₄ durante 3 horas + 1 hora de agitación. Después de esta etapa se desarmó el recipiente hermético se sacó una muestra de la pulpa lixiviada (40 cc aprox.) la pulpa que quedaba se extrajo en una celda de flotación para iniciar la segunda etapa. Terminada la primera etapa el pH se encontró entre 3.90 a 4.00.

3.1.2 Flotación del residuo lixiviado a pH=4.- En la segunda etapa los reactivos usados en la flotación del concentrado de Ag/Pb fueron el A-5100 con un consumo de 25 g/t y el MIBC con un consumo 60 g/tn.

En esta prueba se realizó solo una etapa de flotación para lo cual se adicionó los reactivos mencionados (A-5100 y el espumante MIBC)

3.1.3 Lixiviación a pH=2.- Las condiciones para la lixiviación de la tercera etapa fueron las siguientes:

pH lixiviación	:	2.0
H ₂ SO ₄	:	10.0% (en peso)
Tiempo	:	4 horas
Temperatura	:	25-30 °C

En la tabla N°7 se muestra la recuperación de plomo y plata en el concentrado de flotación

Tabla N°7. Recuperación de plomo y plata en el concentrado de flotación.

Pruebas	Recuperación %	
	Ag	Pb
7625-3	89.2	85.6
7625-4	85.6	78.4
7625-6	96.3	89.0
7625-7	93.3	85.5

En las pruebas solo se obtuvo un contenido de plata de 259 oz/tc y el plomo en 18.54%, además que el manganeso se encontraba en 10.50%.

Al ver que las pruebas anteriores no dieron buenos resultados, se cambió el diagrama de flujo del proceso para buscar una mejor alternativa.

3.2 Cambio de diagrama de flujo

El nuevo diagrama de flujo consta de las siguientes etapas:

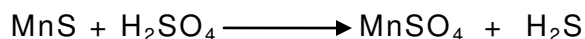
Etapas 1: Lixiviación a un pH=4.

Etapas 2: Lixiviación a un pH=2.

Etapas 3: Flotación del producto de lixiviación.

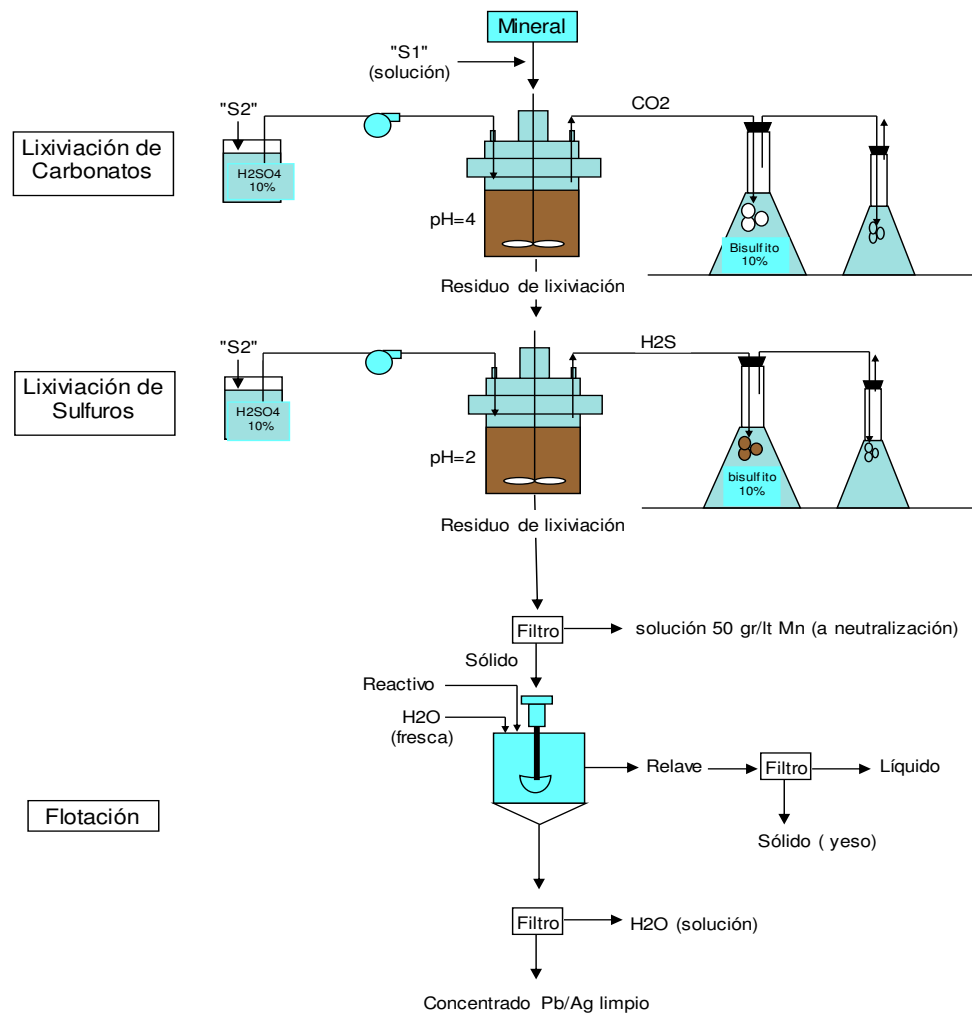
Esta lixiviación se realizó en un recipiente hermético para evitar la emanación de gases producidos por la lixiviación tal es el caso del ácido sulfhídrico (H₂S)

Este ácido se produce al adicionar el ácido sulfúrico a la muestra (concentrado de plomo/plata), aquí la ecuación que demuestra la formación del ácido sulfhídrico.



El diagrama de flujo se muestra a continuación:

Figura N°4 Diagrama de flujo lixiviación de manganeso.

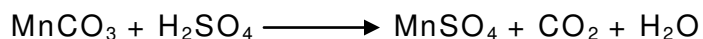


3.2.1 Lixiviación a pH=4.0.- Las condiciones para la lixiviación de la primera etapa fueron las siguientes:

pH lixiviación	:	4.0
H ₂ SO ₄	:	10.0% (en peso)
Tiempo	:	4 horas
Temperatura	:	25-30 °C

Para empezar la prueba se lixivió 250 gr de muestra con 130 cc de una solución recirculadora, el pH inicial fue de 7.06. Se adicionó en esta etapa 255 kg/t de H₂SO₄ durante 3 horas más 1 hora de agitación. Después de esta etapa se desarmó el recipiente hermético, se tomó una muestra representativa de la pulpa (± 40 cc), y se cerró el recipiente hermético para iniciar la segunda etapa de lixiviación. Terminada la primera etapa el pH se encontraba en 3.90 a 4.

Reacción de la lixiviación de los carbonatos.



3.2.2 Lixiviación a pH=2.0.- En la segunda etapa las condiciones fueron las siguientes:

pH lixiviación	:	2.0
H ₂ SO ₄	:	10.0% (en peso)
Tiempo	:	4 horas
Temperatura	:	25-30 °C

Después de terminada la segunda etapa se tomó una muestra representativa de ± 40 cc de pulpa para luego pasar a la última etapa, la flotación.

3.2.3 Flotación del residuo de lixiviación de pH=2.0.- Con el residuo de lixiviación de pH 2.0 se lleva a cabo una flotación para obtener un concentrado de Ag/Pb con menor cantidad de manganeso y calcio respectivamente. Los reactivos utilizados fueron Z-6, con un consumo de 80 g/t; 43 g/t de C-4920 y 74 g/t de MIBC.

El tiempo de acondicionamiento empleado fue de 2 minutos, mientras que el tiempo de flotación en las primeras 20 pruebas fue de 25 minutos. Las siguientes 6 pruebas se incrementó el tiempo de flotación a 35 minutos.

En las pruebas 24 a la 26, se agregó yeso al 5% en peso del concentrado (12.5 gr); con la finalidad de mejorar el tamaño de cristales del calcio y facilitar su precipitación durante la flotación, no obstante esta alternativa no dio buenos resultados.

En la tabla N°8 se indica las leyes de plata y plomo en el concentrado de flotación

Tabla N°8. Leyes de plomo y plata en los concentrados de flotación.

Prueba	Ag(oz/tc)	Pb (%)	Tiempo Acond.(min)	Tiempo Flotación (min)	Reactivos (gr/tn)		
					Z-6	C-4920	MIBC
7625-3	214.88	20.03	2	25	-	43	60
7625-4	259.33	18.54	2	25	-	43	60
7625-6	253.18	16.91	2	25	-	43	60
7625-7	243.09	17.13	2	25	-	43	60
7625-8	335.04	24	2	25	80	43	74
7625-9	338.77	23.91	2	25	80	43	74
7625-10	501.31	23.2	2	25	80	43	74
7625-11	325.43	23.13	2	25	80	43	74
7625-12	319.33	23.58	2	25	80	43	74
7625-13	312.23	20.64	2	25	80	43	74
7625-14	297.88	21.67	2	25	80	43	74
7625-15	279.21	21.51	2	25	80	43	74
7625-16	302.75	25.09	2	25	80	43	74
7625-17	326.21	27.31	2	25	80	43	74
7625-18	326.74	26.42	2	25	80	43	74
7625-19	323.83	25.99	2	25	80	43	74
7625-20 100 gr/lit Mn	265.62	24.3	2	25	80	43	74
7625-21 50 gr/lit Mn	295.71	20.29	2	35	80	43	74
7625-22 150 gr/lit Mn	282.36	19.13	2	35	-	54	92
7625-23 200 gr/lit Mn	289.82	22.25	2	35	-	54	92
7625-24 100gr/lit Mn	284.38	21.99	2	35	-	54	92
7625-25 80gr/lit Mn	279.46	21.01	2	35	-	54	92
7625-26 70gr/lit Mn	231.98	18.97	2	35	-	86	74
7625-27 80gr/lit Mn	523.4	18.67	2	11	40	65	99
7625-28 80gr/lit Mn	237.27	20.26	2	11	240	151	99
7625-29 80gr/lit Mn	247.51	17.87	2	11	80	86	99

Figura N°5. Contenido de plata en el concentrado (oz/tc) en cada prueba realizada.

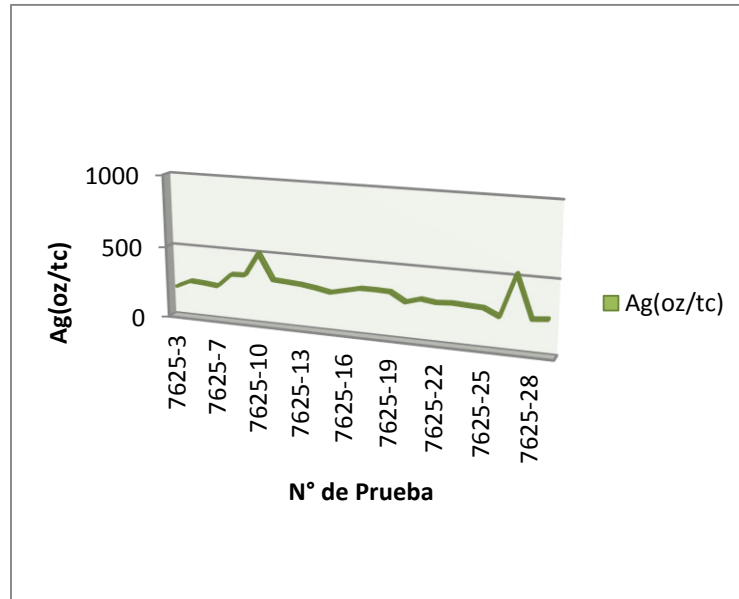
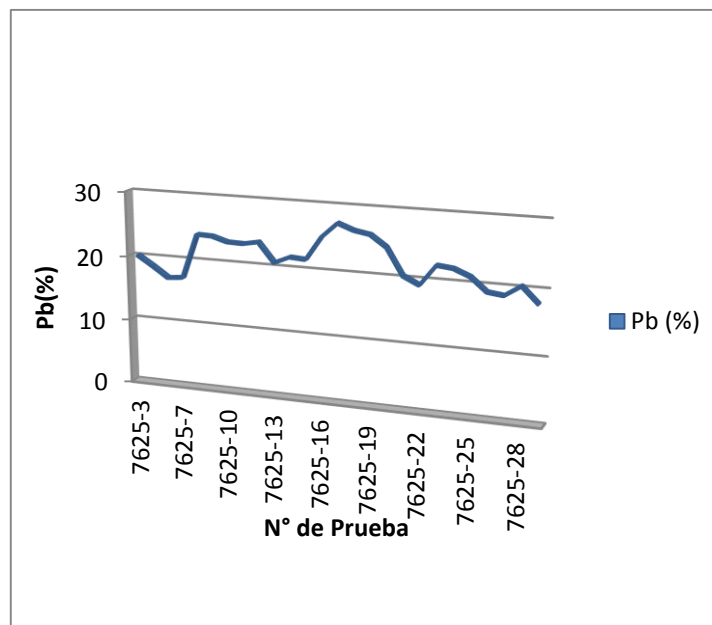


Figura N°6. Contenido de plomo en el concentrado (%) en cada prueba realizada.



En la tabla N°9 se indica la ley de plata, plomo y calcio en el relave de la etapa flotación.

Tabla N°9. Leyes de plomo, plata y calcio en los residuos de relave.

Prueba – Sol. Recirc.	Ag(oz/tc)	Pb (%)	Ca (%)
7625-3	83.29	10.82	9.49
7625-4	112.54	13.15	8.29
7625-6	58.05	12.39	11.66
7625-7	69.94	11.71	11.09
7625-8	8.22	0.9	21.58
7625-9	8.87	0.64	20.63
7625-10	3.82	0.4	21.31
7625-11	4.62	0.41	20.06
7625-12	7	0.59	22.93
7625-13	6.6	0.57	18.57
7625-14	4.68	0.43	17.94
7625-15	6.47	0.36	17.82
7625-16	14.86	1.42	19.83
7625-17	17.09	1.34	24.25
7625-18	5.01	0.47	22.2
7625-19	9.48	0.83	21.29
7625-20 100 gr/lit Mn	24.83	1.98	23.86
7625-21 50 gr/lit Mn	6.56	0.59	17.07
7625-22 150 gr/lit Mn	53.2	3.14	16.9
7625-23 200 gr/lit Mn	148.18	8.48	12.93
7625-24 100 gr/lit Mn	31.22	3.76	19.74
7625-25 80 gr/lit Mn	26.25	1.96	16.47
7625-26 70 gr/lit Mn	38.29	7.54	16.71
7625-27 80 gr/lit Mn	107.53	7.88	9.88
7625-28 80 gr/lit Mn	197.72	19.81	3.19
7625-29 80 gr/lit Mn	12.7	6.2	18.57

Figura N°7. Contenido de plata en el relave (%) en cada prueba realizada.

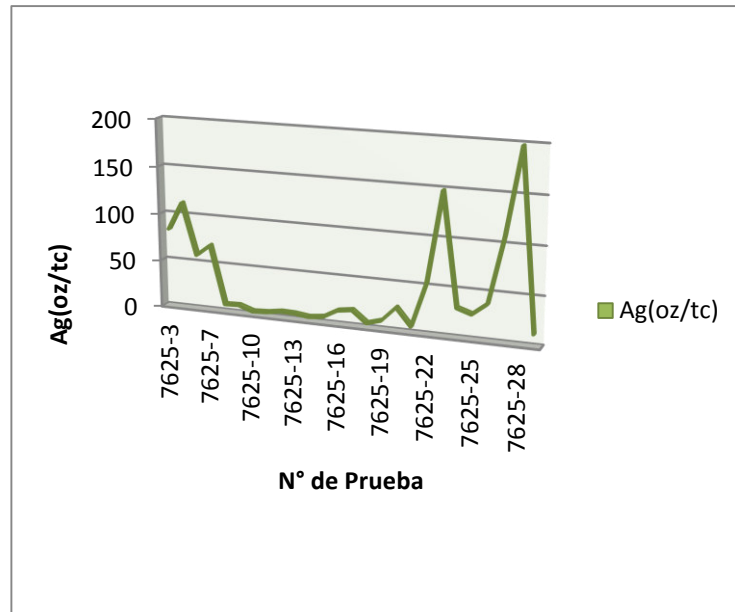
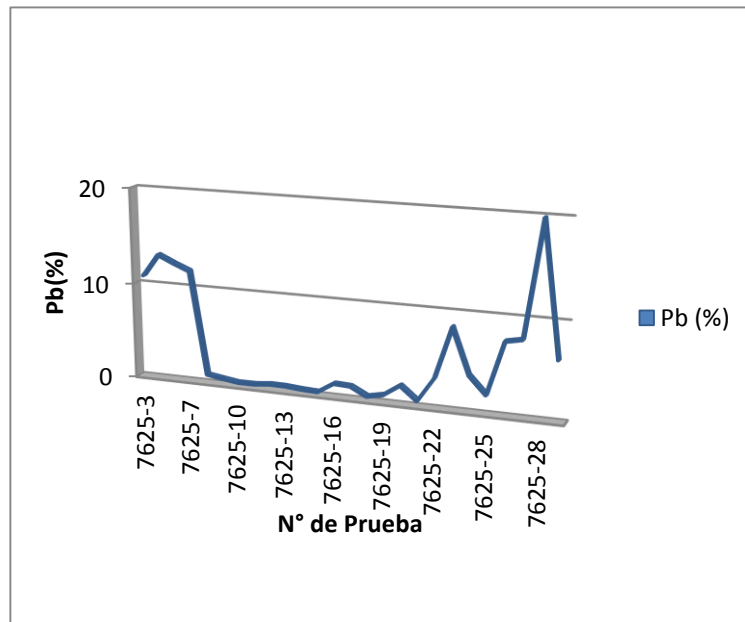


Figura N°8. Contenido de plomo en el relave (%) en cada prueba realizada.



Se observa que conforme se incrementó la concentración de manganeso en la solución recirculadora, la ley de plata también se incrementa. En las pruebas 24, 25 y 26 se adiciono yeso al 5%, el cual tiene un efecto negativo en la flotación.

Tabla N°10. Análisis químico del concentrado plomo-plata.

N° prueba	Ag (oz/tc)	Pb (%)	Mn (%)
Muestra Inicial	210.70	16.20	18.70
7625-8	320.93	24.00	0.53
7625-10	501.31	23.20	0.53
7625-16	302.75	25.09	2.43
7625-17	326.21	27.31	1.64
7625-18	326.74	26.42	1.81
7625-27 80gr/lit Mn	523.40	18.67	4.42

3.3 PRUEBAS DE NEUTRALIZACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE

Se realizó pruebas de neutralización de soluciones de lixiviación utilizando concentrado de plomo-plata. En estas pruebas se varió la cantidad de concentrado a utilizar para determinar la cantidad necesaria y lograr precipitar los elementos no deseables como el fierro, plomo, zinc, entre otros que se encuentran disueltos en la solución de lixiviación, además de enriquecer la solución de manganeso para las posteriores pruebas. Una muestra representativa de la solución ensayó lo indicado en la tabla N°11.

Tabla N°11. Análisis químico de solución de lixiviación.

Elemento	ppm
Al	40
Ca	550
Fe	2933
Pb	10
Mn	50550
Zn	97
Mg	337
pH	0.98

Una porción representativa del concentrado de plomo-plata ensayó según lo que se indica en la tabla N°12.

Tabla N°12. Análisis químico del concentrado plomo-plata.

Elemento		Ensaye
Ag	oz/tc	210.7
Pb	%	16.2
Zn	%	1.4
Fe	%	14.1
Mn	%	18.7
Ca	%	2.5
As	%	0.7
S total	%	29.5
S sulfuro	%	20.7
C total	%	1.7
C orgánico	%	0.4

Las pruebas se llevaron a cabo variando la cantidad de concentrado de plomo-plata adicionado, a una relación de 10, 20, 30, 40 y 50% de sólidos con relación al volumen de solución de lixiviación utilizada. El tiempo de neutralización total fue de tres horas, tomando una muestra de solución para ser ensayada y la lectura de pH cada hora.

RESULTADOS

3.3.1 Tiempo: 1 hora de neutralización

Tabla N° 13. Análisis químico de solución neutralizada a diferente % sólido en un tiempo de 1 hora

% Sólido	Al ppm	Ca ppm	Fe ppm	Pb ppm	Mn ppm	Zn ppm	Mg ppm	pH
10%	15	383	1	12	50350	78	226	4.96
20%	6	427	1	11	51010	57	236	5.48
30%	1	494	<1	12	52858	30	280	6.01
40%	<1	454	1	10	53048	12	246	6.36
50%	<1	808	<1	8	53575	11	255	6.77

3.3.2 Tiempo: 2 horas de neutralización

Tabla N°14. Análisis químico de solución neutralizada a diferente % sólido en un tiempo de 2 horas.

% Sólido	Al ppm	Ca ppm	Fe ppm	Pb ppm	Mn ppm	Zn ppm	Mg ppm	pH
10%	10	437	<1	13	58200	84	260	5.23
20%	2	402	<1	11	60300	47	235	5.77
30%	<1	502	<1	12	60966	21	291	6.38
40%	<1	518	<1	12	60953	9	300	6.64
50%	<1	676	<1	8	61120	7	251	6.91

3.3.3 Tiempo: 3 horas de neutralización

Tabla N°15. Análisis químico de solución neutralizada a diferente % sólido en un tiempo de 3 horas.

% Sólido	Al ppm	Ca ppm	Fe ppm	Pb ppm	Mn ppm	Zn ppm	Mg ppm	pH
10%	7	440	<1	13	70010	81	264	5.17
20%	1	496	<1	9	89900	49	292	5.80
30%	<1	688	<1	11	88850	14	284	6.37
40%	<1	398	<1	8	89010	5	230	6.68
50%	<1	586	<1	8	89100	6	256	6.91

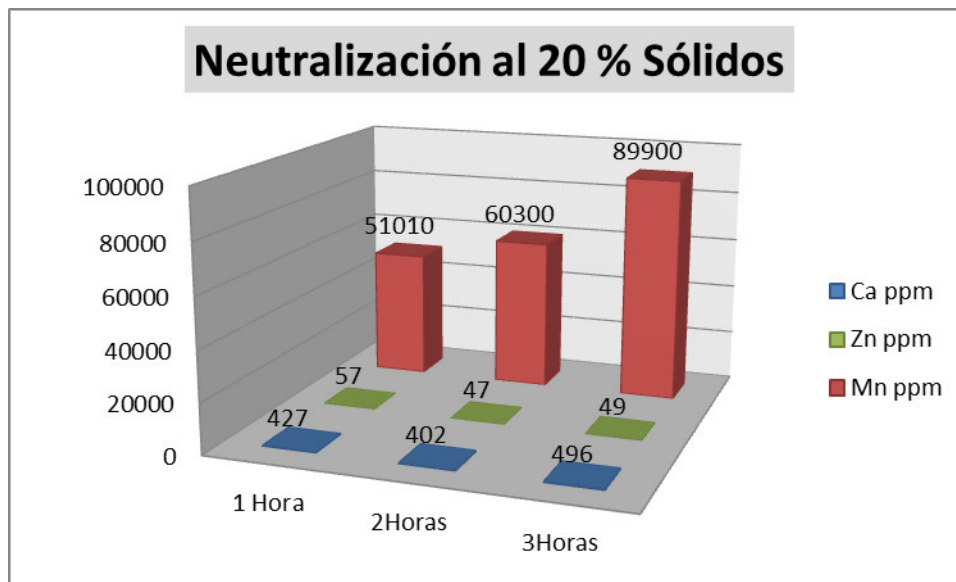


Figura N°9. Contenidos de Mn, Zn y Ca al 20% sólidos.

3.4 PRUEBAS DE PURIFICACIÓN DE SOLUCIÓN NEUTRALIZADA CON SULFURO DE SODIO

Con la solución ya neutralizada; se procede a la purificación de la solución. Una muestra de la solución ensayó lo mostrado en la tabla N°16.

Tabla N°16. Análisis químico de solución neutralizada.

Elemento	ppm
Al	1
Ca	496
Fe	<1
Pb	9
Mn	89850
Zn	49

El cálculo de la adición del sulfuro de sodio se realizó entre una relación molar del sulfuro de sodio con el hierro, plomo y zinc existentes en la solución.

$$\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb} = 78/207 = 0.38$$

$$\text{Na}_2\text{S}/\text{Fe} = 78/56 = 1.39$$

$$\text{Na}_2\text{S}/\text{Zn} = 78/65 = 1.2$$

Pureza de Na_2S que se usó en esta prueba es de 60%

Para el caso del Pb $0.38 \times 9 \text{ mgr/lit} \times 0.04 \text{ lit} \times 1 \text{ gr}/1000 \text{ mgr} = 0.00137/0.6 = 0.00023 \text{ gr Na}_2\text{S}$

Para el caso del Fe $1.39 \times 1 \text{ mgr/lit} \times 0.04 \text{ lit} \times 1 \text{ gr}/1000 \text{ mgr} = 0.00006/0.6 = 0.00009 \text{ gr Na}_2\text{S}$

Para el caso del Zn $1.2 \times 49 \text{ mgr/lit} \times 0.04 \text{ lit} \times 1 \text{ gr}/1000 \text{ mgr} = 0.00235/0.6 = 0.00392 \text{ gr Na}_2\text{S}$

Total de Na_2S utilizado es de 0.0043 gr

Las pruebas de neutralización se llevaron a cabo variando la adición de sulfuro de sodio, para lo cual se utilizó 8 probetas, que contenían 40 ml de solución neutralizada cada una; adicionando sulfuro de sodio en cantidades que se presentan en el cuadro N°17.

Tabla N°17. Adición de sulfuro de sodio.

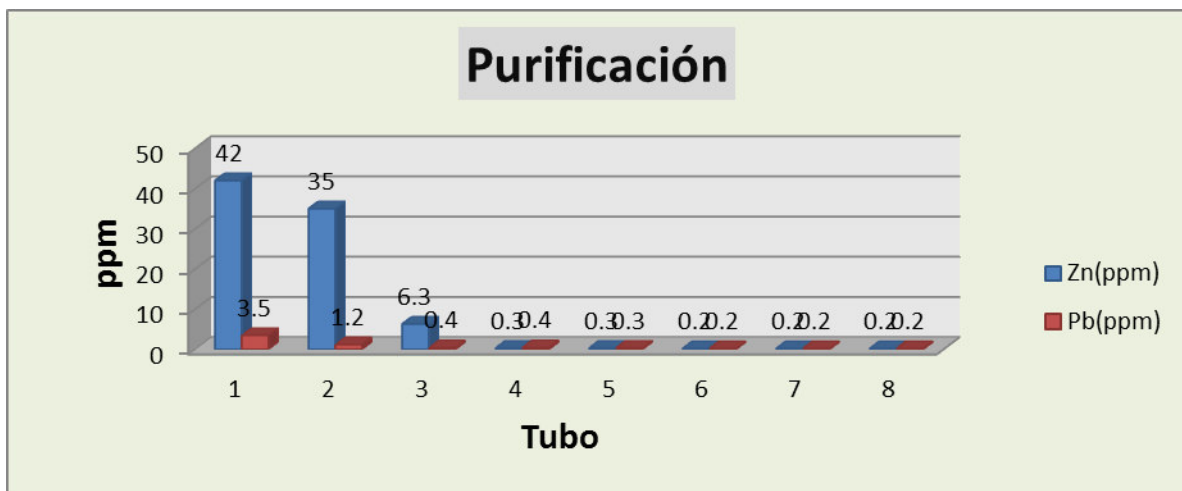
Tubo	Adición Na ₂ S (gr)	valor estequiometrico
1	0	
2	0.004	1 estequeométrico.
3	0.008	2 estequeométrico
4	0.016	4 estequeométrico
5	0.032	8 estequeométrico
6	0.064	16 estequeométrico
7	0.128	32 estequeométrico
8	0.256	64 estequeométrico

Luego de una agitación de 10 minutos se procedió a filtrar cada tubo y se mandó a analizar cada solución. Los resultados se presentan en la tabla N°18.

Tabla N°18. Análisis químico de Zn (ppm) y Pb (ppm) en cada tubo.

Tubo	Zn(ppm)	Pb(ppm)
1	42	3.5
2	35	1.2
3	6.3	0.4
4	0.3	0.4
5	0.3	0.3
6	0.2	0.2
7	0.2	0.2
8	0.2	0.2

Figura N° 10. Contenidos de Zn (ppm) y Pb (ppm) en cada muestra.



3.5 PRUEBAS DE CRISTALIZACIÓN

Se realizó pruebas de cristalización de sulfato de manganeso partiendo de una solución purificada conteniendo 90 gr/lit de manganeso.

Se realizó la primera prueba con una solución de 1 lit, se procedió a oxidar el Fe existente en la solución agregando peróxido de hidrogeno al 30% hasta llegar a un fem de 550 mv, la adición fue de 4.6 cc.

Posteriormente para la precipitación de Fe se agregó CaO hasta llegar a un PH de 5.50, se aproximadamente 30 gr de CaO. Se filtra la solución obteniendo una concentración de 90.9 gr/lit de Manganeso y 0.003 gr/lit de fierro.

La cristalización del sulfato de manganeso se procedió en etapas con la finalidad de eliminar al máximo el Yeso (sulfato de calcio). CaSO_4

Para esto se calentó la solución hasta llegar a una temperatura de 70 °C, al cabo de 4 horas de estar evaporándose la solución aparecieron los primeros cristales de sulfato de calcio, se procedió a filtrar la solución para separar el sólido. La solución filtrada volvió a calentarse para seguir con el proceso de evaporación, se repitió la misma operación anterior, hasta que empezaron a aparecer los cristales de sulfato de manganeso.

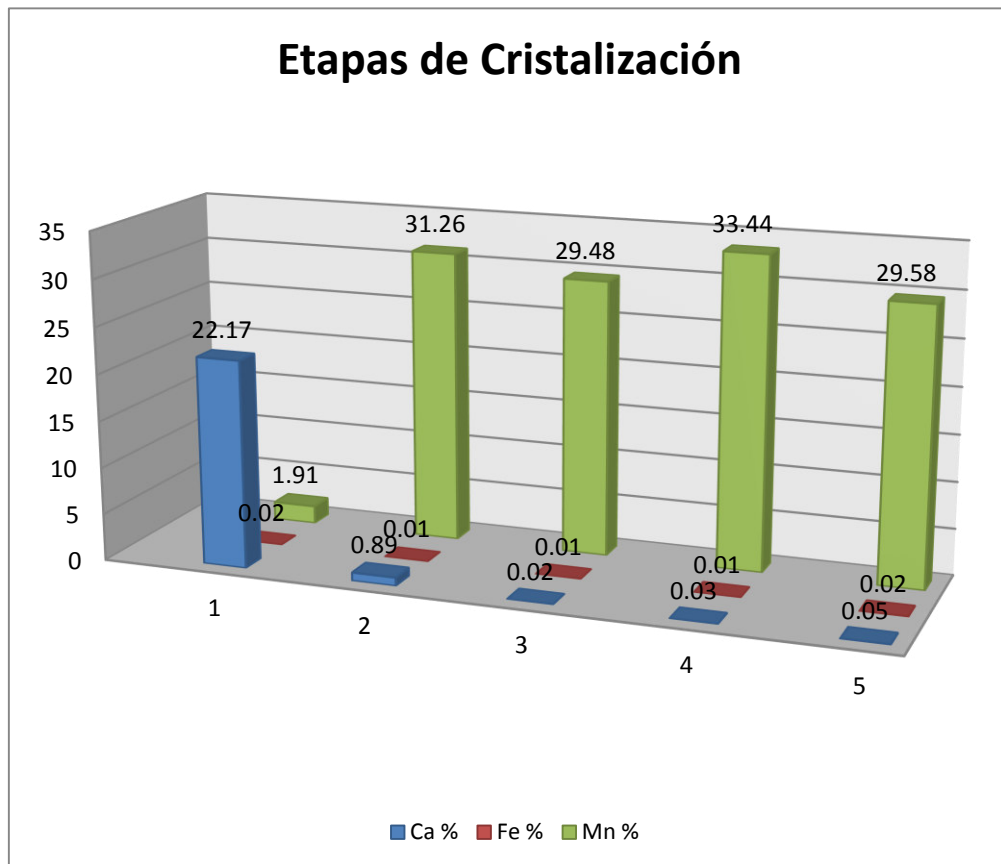
Este proceso constó de 5 etapas, en la tabla N°19 se muestra los contenidos de %Ca, %Fe; %Mn en cada etapa respectivamente.

Tabla N°19. Contenidos de Ca (%), Fe (%) y Mn (%) en cada etapa de cristalización.

Etapas	Ca %	Fe %	Mn %
1	22.17	0.02	1.91
2	0.89	0.01	31.26
3	0.02	0.01	29.48
4	0.03	0.01	33.44
5	0.05	0.02	29.58

Como se puede apreciar en la tabla anterior el % Ca en la primera etapa es alto 22.17%, esto se debe a la presencia de yeso, conforme se iba filtrando la solución el yeso iba disminuyendo hasta llegar aproximadamente 0.03% Ca.

Figura N°11. Contenidos de Ca (%), Fe (%) y Mn (%) en cada etapa de cristalización.



Al final de todo el proceso se obtuvo 180 gr de sulfato de manganeso monohidratado, con una pureza de 98.8% en la siguiente tabla se muestra el ensaye de ICP- multielementos.

Tabla N°20. Análisis químico del sulfato de manganeso monohidratado producido.

Elemento		MnSO ₄ .H ₂ O
Ag	ppm	0.4
Al	%	0
As	ppm	<5
Ba	ppm	10.85
Be	ppm	<1
Bi	ppm	15.65
Ca	%	0.03
Cd	ppm	<2
Co	ppm	<1
Cr	ppm	<1
Cu	%	0
Fe	%	0.01
K	%	0.01
Mg	%	0.05
Mn	%	32.2
Mo	ppm	<5
Na	%	0.02
Ni	ppm	<2
P	ppm	<1
Pb	ppm	0.01
Sb	ppm	<5
Sc	ppm	<1
Sn	ppm	<5
Sr	ppm	17.74
Ti	%	0
V	ppm	18.54
W	ppm	<1
Y	ppm	<1
Zn	%	0.002
Zr	ppm	<1

Figura N°12. Obtención del sulfato de manganeso.



Figura N°13. Formación de los primeros cristales de sulfato de manganeso.



Figura N°14. Cristales de sulfato de manganeso.

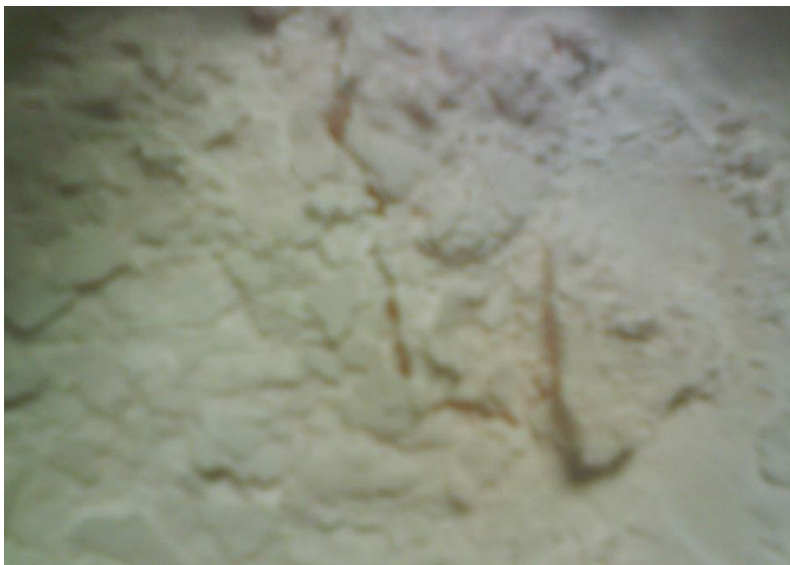


Figura N°15. Formación de Cristales de sulfato de calcio.



Figura N°16. Formación de los cristales de sulfato de manganeso.



CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Pruebas de lixiviación y flotación

Es factible extraer hasta el 95% del manganeso contenido en el concentrado de plomo plata mediante la lixiviación con ácido sulfúrico diluido.

La lixiviación en dos etapas de pH favorecen a que en la etapa de pH 4 se lixivien fundamentalmente los carbonatos con la consiguiente emisión de CO₂

En la segunda etapa de lixiviación a pH 2 se lixivia el sulfuro de manganeso.

Es conveniente que la lixiviación se lleve a cabo a 10 g/l de ácido para minimizar potenciales problemas de espumación.

El tiempo de lixiviación para las etapas de pH 4 y pH 2 es de 4 horas cada uno.

La máxima concentración de manganeso en la solución circuito de flotación es de 50 g/l. concentraciones superiores generan pérdidas de valores en las colas de flotación por la viscosidad de la pulpa.

4.2 Pruebas de Neutralización de Solución Lixivante

De los resultados podemos apreciar que la relación más adecuado para la neutralización es la de adicionar concentrado de plomo-plata hasta llegar al 20% de sólidos, ya que al finalizar la neutralización las concentraciones de fierro, zinc y plomo en la solución son suficientemente bajas; mientras que la concentración de calcio no es tan elevada, y podría conllevar problemas en la posterior etapa de cristalización. Además que la solución aumenta su concentración de manganeso lo que es beneficioso para las posteriores etapas.

4.3 Pruebas de Purificación de Solución Neutralizada con Sulfuro de Sodio.

Se observa que la precipitación del zinc, el plomo y fierro de la solución neutralizada se logra cuando se adiciona 16 veces la cantidad estequiométrica de sulfuro de sodio, calculada a partir del ensaye inicial de la solución, con un consumo total de sulfuro de sodio para la prueba de 1.6 Kg/m³.

4.4 Pruebas de Cristalización

Según las pruebas realizadas la temperatura inicial es de 70°C hasta la formación de los cristales de sulfato de calcio al cabo de 4 horas, terminado ese proceso se filtró la solución para la extracción del producto formado, se volvió a calentarse a una temperatura de 50°C para seguir con el proceso de evaporación, se repitió la misma operación anterior, hasta la aparición de los cristales de sulfato de manganeso.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Es factible extraer hasta el 95% del manganeso contenido en el concentrado de plomo plata mediante la lixiviación con ácido sulfúrico diluido al 10% de concentración.

El contenido de manganeso en el concentrado plomo-plata disminuye de 18.7% a 1.81% mejorando la calidad del concentrado.

El punto anterior nos da la ventaja que el concentrado de plomo-plata tratado se puede disminuir el contenido de manganeso, incrementando significativamente las leyes de plomo y plata respectivamente.

Al disminuir el contenido de manganeso del concentrado plomo-plata tratado, este aumenta su valor obteniendo una diferencia a favor de \$180.25 por concentrado lixiviado con respecto al concentrado sin lixiviar. (ver anexos)

Al lixiviar manganeso del concentrado plomo-plata obtenemos una solución lixiviada, la cual mediante una serie de pruebas de purificación y cristalización obtenemos sulfato de manganeso monohidratado, que se usa en la industria agrícola como fertilizante.

Es conveniente que la lixiviación se lleve a cabo a 10 g/l de ácido sulfúrico para minimizar potenciales problemas de espumación.

Las mejores condiciones de operación en la etapa de lixiviación son como primera etapa lixiviación a pH=4, segunda etapa lixiviación a un pH=2 y como tercera etapa la flotación del residuo de lixiviación a pH=2. Con estos procesos se obtiene un concentrado de plomo de 26% y un contenido de plata de 326 oz/tc, además de disminuir el contenido de manganeso de 18.7% a 1.87%

Esta investigación se puede aplicar para minerales sulfurados que tienen alto contenido de alabandita (MnS), muy abundantes en nuestro país.

RECOMENDACIONES

En las pruebas de lixiviación se recomienda evitar el contacto con los gases emanados tales como el gas sulfhídrico. Se debe trabajar con recipientes herméticos para evitar la contaminación con los gases producidos por la lixiviación.

En la etapa de cristalización se recomienda, mantener la temperatura de evaporación a unos 50° C después de la cristalización del sulfato de calcio, para formar los cristales de sulfato de manganeso monohidratado.

Al formarse los cristales de sulfato de calcio, se recomienda retirar de la solución, para evitar la contaminación con los cristales de sulfato de manganeso monohidratado, esto se consigue filtrando la solución, seguir con este proceso según lo investigado unas 5 veces hasta que el contenido de Calcio en el sólido disminuyan. La sal formada es $\text{Mn SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sulfato de manganeso monohidratado).

Por los resultados obtenidos se recomienda realizar las pruebas metalúrgicas a nivel de pilotaje.

Se recomienda proseguir con las investigaciones para poder obtener mediante la solución de sulfato de manganeso, el manganeso electrolítico.

CAPÍTULO V REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) Azañero Ortiz, Ángel.

"Lixiviación de concentrados de Pb / Ag con alto contenido de As / Sb".

Revista del Instituto de Investigación de la FIGMMCG – UNMSM.

Vol. 7, N° 14, Pags. 9-14; Julio-Diciembre 2004.

Lima – Perú.

2) Azañero Ortiz, Ángel.

"Flotación y Concentración de Minerales de Manganeso: Mn O₂.

Revista del Instituto de Investigación de la FIGMMCG – UNMSM.

Vol. 9, N° 18, Pags. 7-16, Julio-Diciembre 2006.

Lima – Perú

3) Arnold Day, Editor jefe:

"Manual de Productos Químicos para Minería, de Cytec"

Capitulo: N°6, Páginas: 114-160, Australia 2003.

4) Blétry J. Algunas aplicaciones de los Vidrios Calcogenuros a Nano-Optoelectrónica.

Boletín de la Sociedad Española de la Cerámica y Vidrio, España 2005

5) Castro Sánchez Julio. (2006).

Química moderna y sus aplicaciones en la industria chilena".

6) Coeuret, F., Costa López J.

Introducción a la ingeniería electroquímica. Ed. Reverté, S.A. España. (1992).

Pp 313.

7) Dana James. Manual de Mineralogía de Dana. 19 th Edición. España. Editorial.

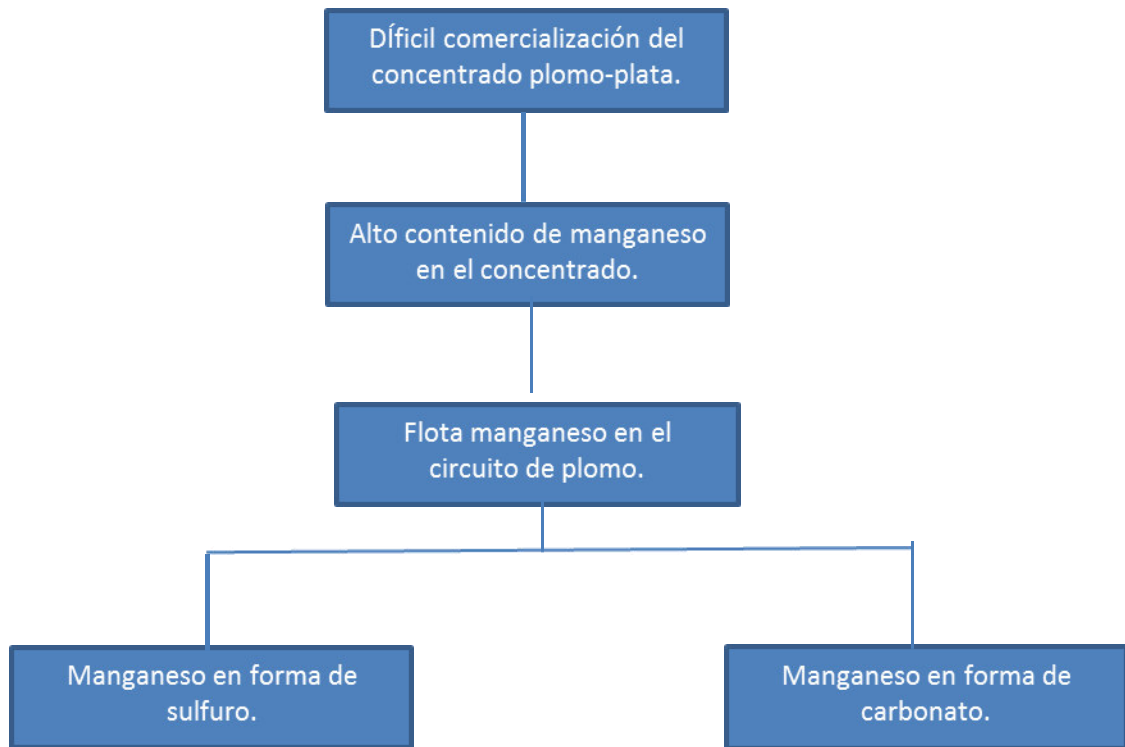
Riverte. Septiembre 1992.

- 8) Dominic Esteban M.
“Hidrometalurgia, fundamentos, *procesos* y aplicaciones.
Capítulo 10, Páginas: 299-303, 2º Edición, Editorial Bruño, Concepción Chile 2001.
- 9) Hannay William Henry and Walsh Basil Joseph.
“Process For the Purification of Manganous Sulphate Solutions.
Capítulo: N°1, Páginas: 2-6 Montreal, Canadá, 1942.
- 10) Matis, K. A., Bonev, B., Nenov, V., Lazaridis, N. K., Blöcher, C. (2008). *Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process*. Chemical Engineering and Processing, 47, pp. 596–602.
- 11) Matrone C. B. (1999).
Manual para Inspectores. Control de efluentes industriales. Buenos Aires, Argentina. Pp. 220.
- 12) Palacios C.S. (1994).
Fuentes de Fertilización y Encalado que se usan en los Estados Unidos” C.S.
- 13) Ríos. E.G Editorial Reverté, S. A. (1994).
Química Inorgánica.
- 14) Wills B.A. Mineral Processing Technology. Biblioteca Central de la UDA 2da Edición. Pergamon Press. 1981.
- 15) Zhang Wensheng y Chu Yong Cheng
“Manganese Metallurgy review. Part II Manganese separation and recovery from solution.”
Capítulo: N°2, Páginas: 167-170, Editorial: Elsevier, Australia 2007.
- .

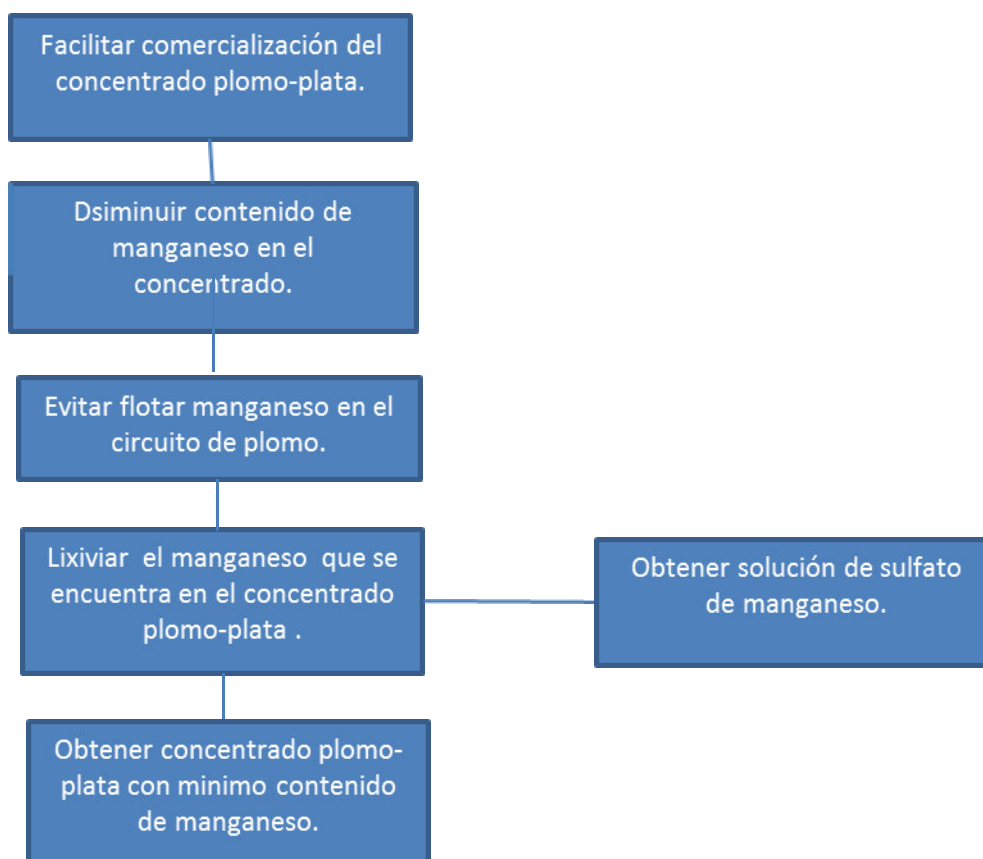
CAPITULO VIII

ANEXOS

ÁRBOL DE PROBLEMAS



ÁRBOL DE OBJETIVOS



COMERCIALIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE PLOMO

Concentrado sin lixiviar		Concentrado lixiviado		Deducción		Pago
Ag (oz/TC)	210	Ag (oz/tc)	326	Au (gr/TM)	1.5	90
Pb (%)	16	Pb (%)	26	Ag (gr/TM)	50	90
As (%)	0.7	As (%)	0.7	% Pb	3	95

Concentrado sin lixiviar

% Pb $16\%-3\% = (13\% \cdot 0.95) / 100 = 0.1235 \cdot 2000 \text{ lb/TC} \cdot 1.1023 \text{ TC/TM} \cdot 1 \text{ TM concentrado}$

272.27 lb Pb \$ 1 /lb Pb

Entonces \$ 272.27.

Ag 50 gr/TM = 1.46 Oz/TC

$210 \text{ Oz/TC} - 1.46 \text{ Oz/TC} = 208.5 \text{ Oz/TC} \cdot 0.90 = 187.7 \text{ Oz/TC}$

$187.7 \text{ Oz/TC} \cdot 1.1023 \text{ TC/TM} = 206.8 \text{ Oz/TM} \cdot 1 \text{ TM}$

\$20 /Oz Ag \$ 4137.7.

Descuentos

Maquila \$ 132.19 /TM

Castigos As 0.7% 0.1% es la tolerancia por cada 0.1% se descuenta \$ 2.5

$0.7\%-0.1\% = 0.6\% \cdot \$2.5 / 0.1\% = \$15$

Refinación Pb 272.27 lb * \$ 0.05 /lb = \$13.61

Ag 206.8 Oz* \$0.40/ Oz = \$82.72 Total \$ 96.33.

Total descuentos = \$ 132.19+ \$15+ \$96.33 = \$243.52

Ganancia Valor pagado por Pb \$ 272.27

Valor pagado por Ag \$ 4137.7 total pagado = \$4409.97

Ganancia = Total pagado – descuentos = \$4409.97-\$243.52=\$ 4166.45

Concentrado Lixiviado

% Pb $26\%-3\% = (23\% \cdot 0.95) / 100 = 0.1235 \cdot 2000 \text{ lb/TC} \cdot 1.1023 \text{ TC/TM} \cdot 1 \text{ TM concentrado}$

481.7 lb Pb \$ 1 /lb Pb

Entonces \$ 481.70.

Ag $50 \text{ gr/TM} = 1.46 \text{ Oz/TC}$

$326 \text{ Oz/TC} - 1.46 \text{ Oz/TC} = 324.54 \text{ Oz/TC} \cdot 0.90 = 292.08 \text{ Oz/TC}$

$292.08 \text{ Oz/TC} \cdot 1.1023 \text{ TC/TM} = 321.97 \text{ Oz/TM} \cdot 1 \text{ TM concentrado}$

\$20 /Oz Ag \$6439.3

Descuentos

Maquila \$ 132.19 /TM

Castigos As 0.7% 0.1% es la tolerancia por cada 0.1% se descuenta \$ 2.5

$0.7\%-0.1\% = 0.6\% \cdot \$2.5 / 0.1\% = \$15$

Refinación Pb $481.7 \text{ lb} \cdot \$0.05 / \text{lb} = \24.10

Ag $321.9 \text{ Oz} \cdot \$0.40 / \text{Oz} = \128.76 Total \$ 152.86

Total descuentos = \$ 132.19+ \$15+ \$152.86= \$300.05

Ganancia Valor pagado por Pb \$ 481.70.

Valor pagado por Ag \$ 6439.3 total Valor pagado = \$ 6921

Ganancia = Total pagado – descuentos = \$6921-\$300.05= \$6621

$\$6621 \cdot 0.7$ (pérdida de peso)= \$ 4634.7

Gasto de H_2SO_4 0.48 TN H_2SO_4 / TN concentrado.

Costo por TN H_2SO_4 \$600 /TN

$0.48 \cdot \$600 = \$288.$

Ganancia total por concentrado Lixiviado $\$4634.7 - \$288 = \$4346.7$

Diferencia de concentrados $\$4346.7 - \$4166.45 = \$180.25$

Ganancia de concentrado sin lixiviar.

Concentrado sin lixiviar	
Pb(\$)	272.27
Ag(\$)	4137.7
Descuentos	
Maquila(\$)	132.19
Refinación(\$)	96.33
Castigo(\$)	15
Total Ganancia(\$)	4166.45

Ganancia de concentrado lixiviado

Concentrado lixiviado	
Pb(\$)	481.7
Ag(\$)	6439.3
Descuentos	
Maquila(\$)	132.19
Refinación(\$)	152.86
Castigo(\$)	15
Valor por 70% Costo H2SO4 \$	4634.67 288
Total Ganancia(\$)	4346.7

Nº de Prueba	Pesos residuos de concentrado	% perdida peso
7	176.20	29.52
8	175.40	29.84
9	173.20	30.72
10	174.80	30.08
11	174.90	30.04
12	170.40	31.84
13	177.30	29.08
14	174.60	30.16
15	169.60	32.16
16	171.40	31.44
17	176.50	29.4
18	177.80	28.88
19	170.40	31.84
20	172.40	31.04
21	177.10	29.16
22	173.50	30.6
23	174.80	30.08
24	175.40	29.84
25	173.80	30.48
26	204.00	18.4
27	205.30	17.88
28	197.60	20.96
29	163.90	34.44

Prueba No. 3: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 3
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag		43	60	2	25	4.0

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	76.2	214.9	20.0	1.7	12.9	0.7	89.2	85.6
Relave		23.8	83.3	10.8	0.6	11.5	9.5	10.8	14.4
Cabeza (Calc)		100.0	183.6	17.8	1.5	12.6	2.8	100.0	100.0

Prueba No.6: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 6
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos			pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien.	Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag		43	60	2		25	4.0

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	85.5	253.2	16.9	1.6	10.3	1.0	96.3	89.0
Relave		14.5	58.1	12.4	0.4	7.0	11.7	3.7	11.0
Cabeza (Calc)		100.0	225.0	16.3	1.4	9.8	2.6	100.0	100.0

Prueba No.7: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 7
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t		Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920 Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag		43 60	2	25	4.0

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	80.1	243.1	17.1	1.6	10.6	0.9	93.3	85.5
Relave		19.9	69.9	11.7	0.5	7.2	11.1	6.7	14.5
Cabeza (Calc)		100.0	208.7	16.1	1.3	9.9	2.9	100.0	100.0

Prueba No.8: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 8
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos			pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien.	Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25		6.6

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	88.7	335.0	24.0	2.0	0.5	0.4	99.7	99.5
Relave		11.3	8.2	0.9	0.1	1.4	21.6	0.3	0.5
Cabeza (Calc)		100.0	298.2	21.4	1.8	0.6	2.8	100.0	100.0

Prueba No.10: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 10.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25	6.7

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	88.4	501.3	23.2	2.0	0.5	0.6	99.9	99.8
Relave		11.6	3.8	0.4	0.0	0.7	21.3	0.1	0.2
Cabeza (Calc)		100.0	443.5	20.5	1.8	0.5	3.0	100.0	100.0

Prueba No.16: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 16.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25	6.8

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	86.6	302.8	25.1	2.1	2.4	0.8	99.2	99.1
Relave		13.4	14.9	1.4	0.1	4.7	21.6	0.8	0.9
Cabeza (Calc)		100.0	264.2	21.9	1.8	2.7	3.6	100.0	100.0

Prueba No.17: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 17.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25	6.9

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	86.9	326.2	27.3	2.2	1.6	0.4	99.2	99.3
Relave		13.1	17.1	1.3	0.1	2.6	24.3	0.8	0.7
Cabeza (Calc)		100.0	285.7	23.9	2.0	1.8	3.5	100.0	100.0

Prueba No.18: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 18.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25	6.7

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0								
	8	85.8	326.7	26.4	2.2	1.8	0.6	99.7	99.7
Relave		14.2	5.0	0.5	0.0	3.5	22.2	0.3	0.3
Cabeza (Calc)		100.0	281.0	22.7	1.9	2.0	3.7	100.0	100.0

Prueba No.20: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 20.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t			Tiempo, minutos		pH
	Z-6	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	80	43	74	2	25	2.0

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	87.3	265.6	24.3	1.7	5.0	1.3	98.7	98.8
Relave		12.7	24.8	2.0	0.1	5.4	23.9	1.3	1.2
Cabeza (Calc)		100.0	235.0	21.5	1.5	5.1	4.2	100.0	100.0

Prueba No.22: Flotación Bulk del residuo de lixiviación de la prueba 22.
Código 7625
Procedimiento Flotación con Limpiezas de plomo-plata.
Alimento
Molienda
Condiciones

Etapa	Reactivos Adicionados, g/t		Tiempo, minutos		pH
	C-4920	Mibc	Molien. Acond.	Flot.	
Flotación Bulk Pb/Ag	54	92	2	35	6.8

Producto	Tiempo min.	Ensaye						Recuperación %	
		Peso %	Ag oz/t	Pb %	Zn %	Mn %	Ca %	Ag	Pb
Conc	0 8	93.1	282.4	19.1	1.6	0.0	1.4	98.6	98.8
Relave		6.9	53.2	3.1	0.3	2.4	16.9	1.4	1.2
Cabeza (Calc)		100.0	266.5	18.0	1.6	0.2	2.5	100.0	100.0

“LIXIVIACIÓN DE MANGANESO DEL CONCENTRADO PLOMO-PLATA PARA LA PRODUCCIÓN DE SULFATO DE MANGANESO”.

